
Charakterisierung der Rezeptoreigenschaften ausgewählter Clathratbildner für die Detektion flüchtiger organischer Verbindungen in einem thermochemischen Sensor

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte
Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplomchemikerin Michaela Schröpfer
geboren am 15.10.1967 in Schlema

Freiberg im Mai 1999

Inhalt:

1.	Einleitung	2
2.	Stand der Forschung	4
2. 1.	Chemische Sensoren	4
2. 1. 1.	Transducerarten in chemischen Sensoren (Überblick)	7
2. 1. 2.	Chemische Sensoren mit Wärmeleistungstransducern	8
2. 1. 3.	Konstruktionsprinzipien thermochemischer Sensoren	12
2. 1. 4.	Rezeptoren für chemische Sensoren zur Detektion von VOC	15
2. 1. 4. 1.	Anforderungen an Rezeptoren	15
2. 1. 4. 2.	Erkennungsprinzipien zwischen Analyt und Rezeptor	16
2. 2.	Clathrate	20
2. 2. 1.	Allgemeines	20
2. 2. 2.	Syntheskonzepte – Auswahl und Aufbau der verwendeten Clathratbildner	23
2. 2. 3.	Clathratstrukturen	28
2. 2. 4.	Der Einschlußprozeß	31
3.	Experimentelles	38
3. 1.	Aufbau des Sensormeßplatzes	38
3. 1. 1.	Wärmeleistungstransducer	39
3. 1. 2.	Beschichtung der Wärmeleistungstransducer	41
3. 1. 3.	Gasdosierung	41
3. 1. 4.	Steuerung und Datenerfassung	42
3. 1. 5.	Charakterisierung der thermischen Signale	43
3. 2.	Aufbau der gravimetrischen Apparatur	47
3. 3.	Chemikalien	49
4.	Ergebnisse und Diskussion	50
4. 1.	Untersuchungen an Polymerschichten	51
4. 2.	Untersuchungen an Clathratbildnern	56
4. 2. 1.	Charakterisierung der Rezeptorschichten	56
4. 2. 2.	Ergebnisse der am Sensormeßplatz durchgeführten thermischen Messungen an Clathratbildnern.....	61
4. 2. 2. 1.	Konzentrationsabhängigkeit der Signalparameter	61
4. 2. 2. 2.	Abhängigkeit der Signalparameter von der Rezeptorschichtdicke .	64
4. 2. 2. 3.	Vergleich der Empfindlichkeiten verschiedener Analyten und Rezeptorschichten	66
4. 2. 2. 4.	Sensorempfindlichkeiten und Clathratbildungstendenzen	70
4. 2. 2. 5.	Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeitsreaktionen	74
4. 3.	Gravimetrische Messungen	76
4. 4.	Diskussion der Ergebnisse	81
4. 4. 1.	Interpretation der Wechselwirkung von Clathratbildnern und VOC im Konzentrationsbereich bis 2000 ppm	81
4. 4. 2.	Zur Interpretation der Zeitkonstanten bzw. des dynamischen Verhaltens der Signale am thermischen Sensor	87
5.	Zusammenfassung.....	90

6.	Anhang.....	94
6.1.	Literaturverzeichnis	
6.2.	Abbildungsverzeichnis	

1. Einleitung

Trotz der Unentbehrlichkeit konventioneller analytischer Methoden sind Bedarf, Entwicklung und Einsatz von chemischen Sensoren enorm gestiegen. Im Gegensatz zu Prüfröhrchen und Teststreifen können chemische Sensoren umkehrbare, kontinuierliche und konzentrationsabhängige Signale liefern. Miniaturisierung und niedrige Kosten verschaffen Vorteile gegenüber analytischen Großgeräten.

Die Eigenschaften eines chemischen Sensors werden maßgeblich vom Transducer und der chemisch sensitiven Rezeptorschicht bestimmt. Für die Rezeptorschicht werden Stoffe verwendet, die durch Einwirken der zu detektierenden Analyten ihre physikalischen Eigenschaften ändern. Der Begriff Transducer steht für die physikalischen Wandler, die die sich ändernden physikalischen Größen in elektrische Größen transformieren. Die Schwerpunkte der umfangreichen Forschung auf dem Gebiet der Sensorentwicklung liegen demnach bei der Neuentwicklung und Optimierung von Rezeptormaterialien und miniaturisierten Transducern.

In diesem Sinne sollen im Rahmen der Arbeit erstmalig systematische Untersuchungen zur Verwendung miniaturisierter Wärmeleistungstransducer in einem chemischen Sensor zur Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) durchgeführt werden.

Um das Wärmeleistungstransducerprinzip zu untersuchen, wurden zunächst Rezeptormaterialien als sensitive Beschichtung verwendet, die sich in anderen sensorischen Anwendungen (Quarzmikrowaage, dielektrische Transducer) bewährt haben. Ausgewählt wurden die hinsichtlich ihrer thermodynamischen und kinetischen Parameter bei Absorption von VOC sehr gut untersuchten Polymere^[1-1, 1-2, 1-3]. Als Kriterien für die Bewertung des Transducerprinzips werden Empfindlichkeit, Dynamik und Reproduzierbarkeit des Sensors herangezogen.

Auf der Basis gesicherter Erkenntnisse über die Eigenschaften des Wärmeleistungstransducers soll dann die Anwendbarkeit organischer Clathratbildner als Rezeptoren für den thermochemischen Sensor untersucht werden. Die Verbindungskategorie der organischen Clathrate ist als vielversprechende Neuentwicklung ins Blickfeld gerückt, insbesondere weil sich durch gezieltes Moleküldesign und supramolekulares Engineering die Möglichkeit zur Bereitstellung selektiv einschließender

Verbindungen eröffnet ^[1-4]. Die Charakterisierung der neuen Rezeptormaterialien erfolgt anhand von Empfindlichkeit, Selektivität, Dynamik, Umkehrbarkeit und Reproduzierbarkeit der Sensorreaktion, wobei der Begriff „Sensorreaktion“ im Rahmen der vorliegenden Arbeit für alle möglichen Stoffwandlungs- und Anlagerungsprozesse am Rezeptor verwendet werden soll. Des weiteren wird versucht, die Vorgänge bei Einwirken von VOC auf die organischen Clathratbildner unter den für die Sensoranwendung relevanten Konzentrations- und Temperaturbedingungen aufzuklären.

Die Detektion von VOC gewinnt zunehmend an Bedeutung bei der Gewährleistung von Arbeitsplatzsicherheit ^[1-5], bei der Überprüfung betrieblicher Störfallsicherheit, bei Emissionsuntersuchungen z.B. über Großstädten oder Autobahnen ^[1-6] und allgemein bei der Realisierung entsprechender Gesetzesvorlagen.

Die in der Arbeit vorgenommenen Untersuchungen wurden möglich, da neue Bauelementtechnologien es erlauben, Kalorimetrie in derart reduzierten räumlichen und zeitlichen Dimensionen zu betreiben, daß deren Nutzung für sensorische Zwecke realistisch und praktikabel wird. Da die Detektion von Wärmeleistungen wegen der praktisch bei allen Wechselwirkungen auftretenden Wärmetönung universell einsetzbar ist, bietet es sich an, Clathratbildner als Rezeptoren mit einem kalorimetrischen Transducer zu koppeln, um zusätzliche wertvolle Informationen auch im Hinblick auf Kombination mit anderen Transducerprinzipien zu erhalten .

2. Stand der Forschung

2. 1. Chemische Sensoren

Unter *Sensoren* versteht man im allgemeinen Meßwertwandler, die die zu erfassende chemische oder physikalische Größe in eine elektrische Größe umwandeln ^[II-1]. Die elektrischen Größen (in der Regel elektrische Spannung) werden im nächsten Schritt elektronisch weiterverarbeitet. Die Verarbeitungselektronik (A/D-Wandlung; Filterung, Korrekturschaltungen, Verstärkung usw.) kann räumlich getrennt vom Sensor vorliegen oder mit dem Sensor integriert sein. Findet im Sensor Signalverarbeitung z.B. mit Hilfe von Mikroprozessoren statt, spricht man von intelligenten Sensoren ^[II-2].

Chemische Sensoren erfassen chemische Größen (z.B. Konzentration für einzelne Spezies oder als Summenparameter pH-Wert, Luftfeuchtigkeit) ^[II-1,II-2].

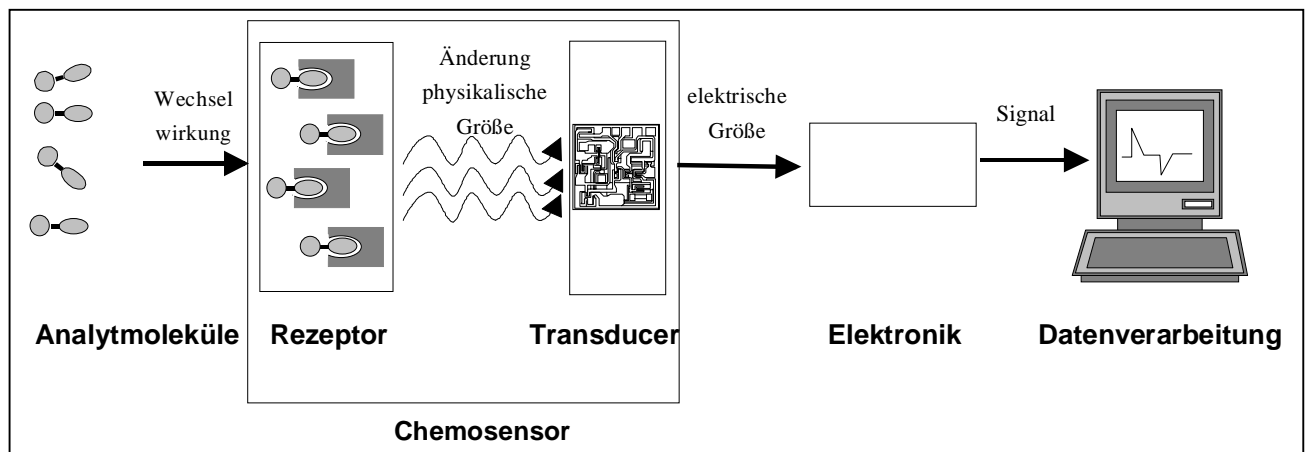


Abb.2-1:
Prinzipieller Aufbau eines chemischen Sensors

Chemische Sensoren bestehen aus einer chemisch-sensitiven Schicht (*Rezeptor*), die durch Einwirkung der Analytmoleküle ihre Eigenschaften (z. B. Masse, elektrische Leitfähigkeit, Extinktion) ändert sowie einem physikalischen Wandler (*Transducer*), der diese Änderungen in elektrische Signale wandelt. Wie bei jedem Sensor sind integriert oder extern elektronische Signalaufbereitung und computergesteuerte Datenerfassung angeschlossen (*Sensorsystem*). Für komplexe Anwendungen werden mehrere Sensoren mit gleichem oder unterschiedlichem Transducerprinzip zu Sensorarrays zusammengeschlossen.

Charakteristische Merkmale von Sensoren und insbesondere von chemischen Sensoren sind ^[II-1, II-2]:

- Empfindlichkeit
- Genauigkeit
- Auflösung (Limit of Detection, LOD)
- Langzeitstabilität (Drift)
- Lebensdauer
- Ansprechzeit
- Selektivität

Unter der Annahme, daß die Eingangsgröße eines chemischen Sensors i.A. eine Konzentration und die Ausgangsgröße eine elektrische Spannung ist, ergibt sich als *Empfindlichkeit E* des chemischen Sensors die Ableitung der Sensorausgangsspannung *U* nach der Konzentration *c* des Analyten:

$$E = \frac{dU}{dc} \quad (1)$$

Die Empfindlichkeit des chemischen Sensors ist das Produkt aus den Empfindlichkeiten von Rezeptor (E_{chem}) und Transducer (E_{Transd}).

$$E = E_{\text{chem}} \cdot E_{\text{Transd}} \quad (2)$$

Die Rezeptorempfindlichkeit, hier als chemische Empfindlichkeit bezeichnet, ist die Ableitung der physikalischen Größe G (z.B. Wärmeleistung, Masse usw.) nach der Konzentration c , wobei dG die Änderung der Rezeptoreigenschaft infolge Einwirkung der Analytmoleküle beschreibt. Die Transducerempfindlichkeit ist dann der Differentialquotient aus Größe G und Sensorausgangsspannung U .

$$E_{chem} = \frac{dG}{dc} \quad (3)$$

$$E_{Transd.} = \frac{dU}{dG} \quad (4)$$

Die *Genauigkeit* kennzeichnet die Differenz zwischen dem gemessenem Wert (z.B. die Konzentration eines Analyten) und dem richtigen Wert ^[II-2] und wird durch Anschluß an Prüfnormale bestimmt.

Die *Auflösung* eines Sensors (Limit of Detection, LOD) ist der Wert der Sensoreingangssgröße, der noch sicher von den überlagerten Störsignalen (z.B. Rauschen) unterschieden werden kann. Der Wert für die Auflösung ergibt sich aus der Sensorempfindlichkeit und dem Störsignalpegel des Ausgangssignals.

Als *Drift* wird die langsame Änderung des Sensorausgangssignals bei konstant gehaltenen Eingangsgrößen bezeichnet ^[II-2]. Sie kann verursacht werden durch Offset- und Empfindlichkeitsänderungen z.B. infolge von Alterungsvorgängen im Sensor.

Die *Lebensdauer* ist der Zeitraum für die Verwendbarkeit eines Sensors ohne die Notwendigkeit einer Nachkalibrierung.

Die *Ansprechzeit* eines Sensors ist die Zeit, in der das Signal bei sprunghafter Eingangsgrößenänderung einen definierten Wert erreicht hat. Häufig wird die Zeit bis zum Erreichen von 90 % des Endwertes verwendet.

Die *Selektivität* beschreibt die Fähigkeit eines chemischen Sensors, die Konzentration von Einzelkomponenten in Gemischen zu bestimmen. Die meisten Sensoren zeigen Querempfindlichkeiten zu anderen Probenbestandteilen. Nimmt man an, daß die partiellen Empfindlichkeiten der Komponenten linear unabhängig voneinander sind, so kann man durch Vergleich der für jeden Analyten einzeln bestimmten partiellen Empfindlichkeit die Selektivität abschätzen.

2. 1. 1. Transducerarten in chemischen Sensoren (Überblick)

Chemische Sensoren können nach der Art der verwendeten physikalischen Wandler (Transducer) klassifiziert werden, wobei die Eingangsgröße des physikalischen Wandlers, die sich als Folge der chemischen Einwirkung der Analyten verändert, physikalische Eigenschaften repräsentiert. Tabelle 2-A enthält eine Zusammenstellung von Transducerarten in chemischen Sensoren. Die Ausführungsformen beziehen sich auf das Prinzip der Messung der entsprechenden physikalischen Eigenschaftsänderung.

Art des Transducers	Eingangsgröße	Ausführungsformen
Elektrochemische Transducer	Strom, Spannung, Elektrolyt- Leitfähigkeit, Kapazität, Impedanz	Potentiometrische Sensoren Konduktometrische Sensoren Amperometrische Sensoren CHEMFET's Halbleiter-Gassensoren (Elektronenleiter mit Oberflächen - oder Volumenleitfähigkeit) Festelektrolyt-Gassensoren (Ionenleiter)
Wärmeleistungstransducer	Wärmeleistung	Pellistoren Enzymthermistoren Planar-Thermosäulen-Sensoren
Optische Transducer	Extinktion, Polarisation, Brechungsindex, Reflexion	Optoden Gitterkoppler interferrometrische Evaneszenzfeldsensoren Mach-Zehnder-Interferrometer Oberflächenplasmonen-Resonanzsensoren Fluoreszenzsensoren Prismenkoppler usw.
Magnetische Transducer	Induktivität Suszeptibilität	LVDT-Sensoren paramagnetische O ₂ -Sensoren
Massensensitive Transducer	Masse	QMB-Sensoren SAW-Sensoren

Tabelle 2-A:

Transducerarten und Ausführungsformen chemischer Sensoren

2. 1. 2. Chemische Sensoren mit Wärmeleistungstransducern

Chemische Sensoren mit Wärmeleistungstransducern werden im folgenden als thermochemische Sensoren bezeichnet. Sie sind dadurch charakterisiert, daß das chemische Signal $c(t)$ in einer chemisch sensitiven Schicht (Rezeptor) in ein Wärmeleistungssignal gewandelt wird (Abb.2-2). Da für die Funktionsweise der betrachteten Sensoren der zeitliche Verlauf der Eingangs- und Ausgangsgrößen wesentlich ist, werden bei den nachfolgenden Erörterungen die Signale diskutiert.

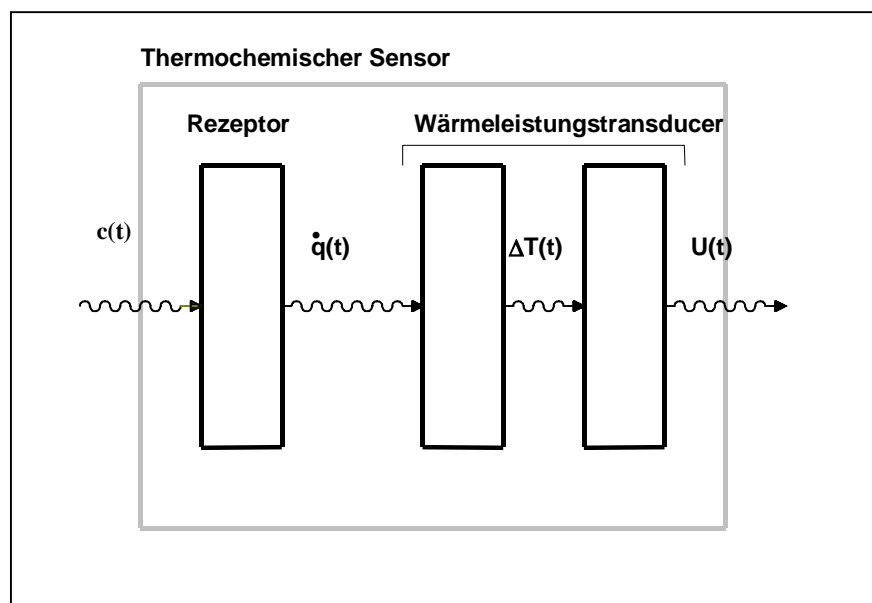


Abb.2-2:

Prinzipieller Aufbau eines thermochemischen Sensors

In thermochemischen Sensoren ist der Wärmeleistungstransducer als Kalorimeter konstruiert, d.h., es besteht ein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen generierter Wärmeleistung \dot{q} und der daraus resultierenden Temperaturdifferenz ΔT . Diese erzeugt entweder direkt ein elektrisches Signal (*self-generating sensor*, Thermoelemente, Thermosäulen) oder moduliert eine physikalische Größe (*modulating sensor*), z.B. den elektrischen Widerstand (Thermistoren, Platinwiderstandsthermometer) oder eine mechanische Größe (Längenausdehnung, Änderung der Eigenfrequenz eines Quarzes).

Die Betriebsweise thermochemischer Sensoren wird wesentlich von der Art und Weise bestimmt, wie die Sensorreaktion, d.h. der durch den Kontakt von Analyt und

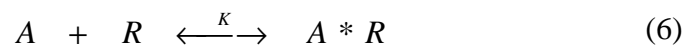
Rezeptor initiierte chemische oder physikalische Prozeß, abläuft. Es werden zwei grundsätzliche Varianten praktiziert:

Im ersten Fall kommt es je nach Angebot von Analyten zu einer kontinuierlichen Reaktion (Gl.5).



Die beim chemischen Umsatz des Analyten A mit einem geeigneten Reaktanten B erzeugten Reaktionsprodukte P werden fortlaufend durch ein Trägermedium abgeführt. Die chemisch sensitive Schicht dient als Katalysator und lokalisiert die Reaktion im Sensor. Typische Beispiele für thermochemische Sensoren dieser Art finden sich unter Gassensoren. Bei Pellistoren z.B. ^[II-79,II-80,II-81] werden die zu detektierenden brennbaren Gase kontinuierlich an einem Katalysator oxidiert. Ein weiteres Beispiel sind Enzymthermistoren ^[II-82,II-83,II-81]. Diese enthalten auf geeigneten Trägern immobilisierte Enzyme als Katalysatoren.

Im zweiten Fall findet zwischen Analyt A und Rezeptor R ein umkehrbarer Prozeß statt, der bis zur Gleichgewichtseinstellung geführt wird (Gl.6). In der Regel handelt es sich dabei um Absorptions- und Adsorptionsprozesse.



Die unterschiedliche Reaktionsführung hat wesentlichen Einfluß auf die Signalform. Bei kontinuierlichem Reaktionsablauf entsteht ein permanentes Wärmeleistungssignal entsprechend Gl.7 bzw. Abb.2-3b. Die chemische Empfindlichkeit E_{chem} als Ableitung der Wärmeleistung \dot{q} nach der Analytkonzentration c_A ist in diesem Fall eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k , der aktiven Oberfläche A und der Reaktionsenthalpie ΔH (Gl.8).

$$\dot{q} = k \cdot A \cdot \Delta H \cdot c_A \quad (7)$$

$$E_{chem} = \frac{d\dot{q}}{dc_A} = k \cdot A \cdot \Delta H \quad (8)$$

Bei einem Reaktionsablauf bis zur Gleichgewichtseinstellung treten dagegen nur transiente Signale auf (Abb.2-3c). Mit Gl. 9 ist zur Illustration der Signalverlauf $\dot{q}(t)$ unter der Annahme eines Zeitgesetzes 1. Ordnung für Hin- und Rückreaktion und einer sprunghaften Änderung der Analytkonzentration (Δc_A) angegeben. In praktisch relevanten Sensoranordnungen wird der Zeitverlauf überwiegend durch die Diffusion des Analyten in der Rezeptorschicht bestimmt. Da der Signalverlauf $\dot{q}(t)$ u.a. von der Dynamik der Konzentrationsänderung abhängt, liefert die Wärmeleistung keine eindeutige Information über die Analytkonzentration. Informationsträger ist die Wärmemenge q , die bis zur Gleichgewichtseinstellung ausgetauscht wird. Dementsprechend wird die chemische Empfindlichkeit nicht von der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern von Reaktionsenthalpie ΔH und der Gleichgewichtskonstante K bestimmt (Gl.10) Eine große Reaktionsgeschwindigkeit wirkt sich jedoch vorteilhaft auf das Signal-Rausch-Verhältnis aus und ist Voraussetzung für eine schnelle Meßabfolge. In Gl. 9 und Gl.10 bedeutet m die Rezeptormasse.

$$\dot{q} = K \cdot \Delta H \cdot m \Delta c_A \cdot \exp(-kt) \quad (9)$$

$$E_{chem} = \frac{dq}{dc_A} = K \cdot \Delta H \cdot m \quad (10)$$

Abbildung 2-3 zeigt die Signalverläufe $\dot{q} = f(t)$ einer kontinuierlichen Sensorreaktion (b) und eines Prozesses, der bis zum Gleichgewicht geführt wird ((c), diskontinuierliche Prozeßführung) bei sprunghafter Änderung der Ausgangskonzentration c_A (a).

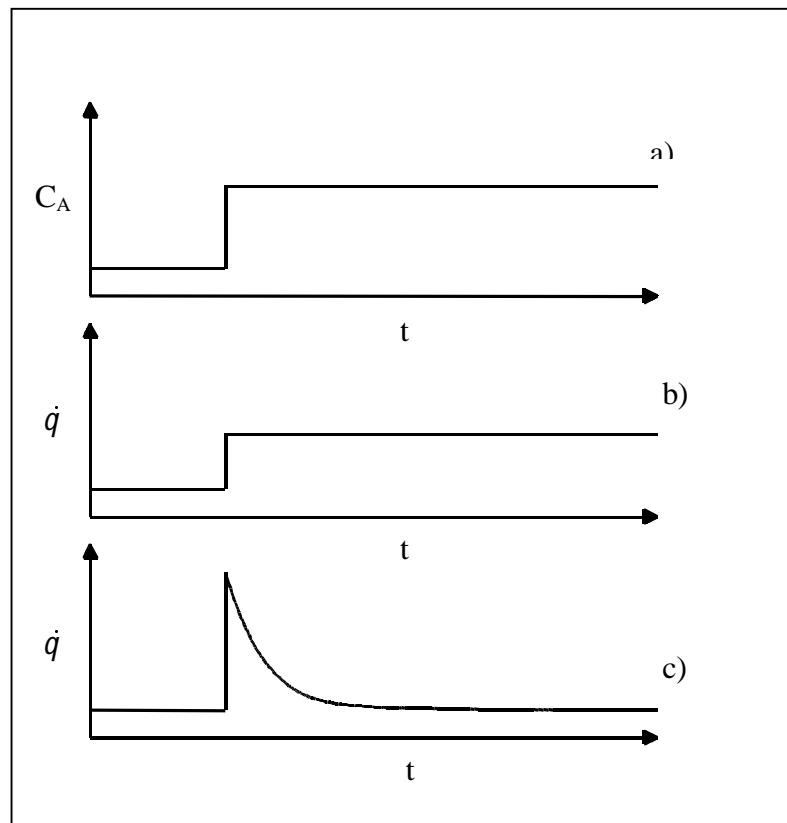
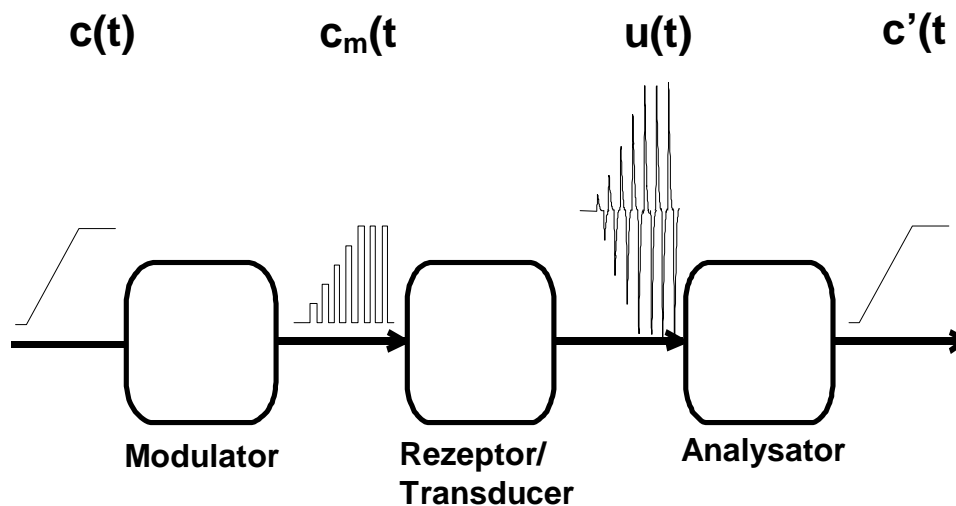


Abb.2-3:

Wärmeleistungssignale in chemischen Sensoren mit Wärmeleistungstransducern bei sprunghafter Konzentrationsänderung (a) mit kontinuierlicher (b) und diskontinuierlicher (c) Prozeßführung

Um eine diskontinuierliche Sensorreaktion für einen thermochemischen Sensor nutzen zu können, muß das Konzentrationssignal $c(t)$ moduliert werden (Abb.2-4). Ziel ist dabei eine möglichst große Flankensteilheit der Konzentrationsimpulse im Signal $c_m(t)$ als Voraussetzung für ein maximales Signal-Rausch-Verhältnis. Letzteres wird weiterhin von der Reaktionsgeschwindigkeit und der Dynamik der nachfolgenden physikalischen Transducer mitbestimmt. Das periodische Sensorausgangssignal $U(t)$ muß demoduliert werden, um die Konzentrationsinformation zu erhalten.

**Abb.2-4:**

Signalwandlungsstufen in einem thermochemischen Sensor mit
 $c(t)$ – Konzentrationseingangssignal,
 $c_m(t)$ – modulierte Konzentrationssignal,
 $u(t)$ – Ausgangssignal des Wärmeleistungstransducers,
 $c'(t)$ – rekonstruiertes Konzentrationssignal

2. 1. 3. Konstruktionsprinzipien thermochemischer Sensoren

Bei thermochemischen Sensoren sind im wesentlichen alle Konstruktionsprinzipien vertreten, die auch bei konventionellen Durchflußkalorimetern zu finden sind ^[11-3]. Die hauptsächlichen Unterschiede resultieren aus dem jeweiligen Gewicht, den konvektiver Wärmeaustausch und Wärmeleitung in der Wärmeleistungsbilanz entsprechend Gl.2-11 haben.

$$\dot{q} = \dot{q}_{\text{Konvektion}} + \dot{q}_{\text{Leitung}} \quad (11)$$

Die durch die Sensorreaktion generierte Wärmeleistung wird entweder durch erzwungene Konvektion über den Fluid-Trägerstrom und/oder durch Wärmeleitung über die sensorinternen Wärmeleitstrecken mit der Umgebung ausgetauscht. Abbildung 2-5 zeigt zwei schematisch dargestellte Grenzfälle. Bei überwiegend *adiabati-*

schen Kalorimetern (großer thermischer Widerstand R_{th}) erfolgt der Wärmeaustausch vorwiegend konvektiv über den Fluid-Trägerstrom (Gl.2-12) und die Wärmeleistung bewirkt eine Temperaturänderung $T_2 - T_1$ im strömenden Medium, die zu messen ist.

$$\dot{q}_{Konvektion} \gg \dot{q}_{Leitung} \quad (12)$$

Da Wärmeleitung nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann, hängt das Temperatursignal zusätzlich von der Strömungsgeschwindigkeit des Fluid-Trägerstromes ab. Wegen der guten Wärmeübertragungseigenschaften des Mediums lassen sich derartige Konstruktionen besonders sinnvoll für Flüssigkeiten bzw. wäßrige Lösungen anwenden. Ein typisches Beispiel stellen miniaturisierte Enzymthermistoren dar.

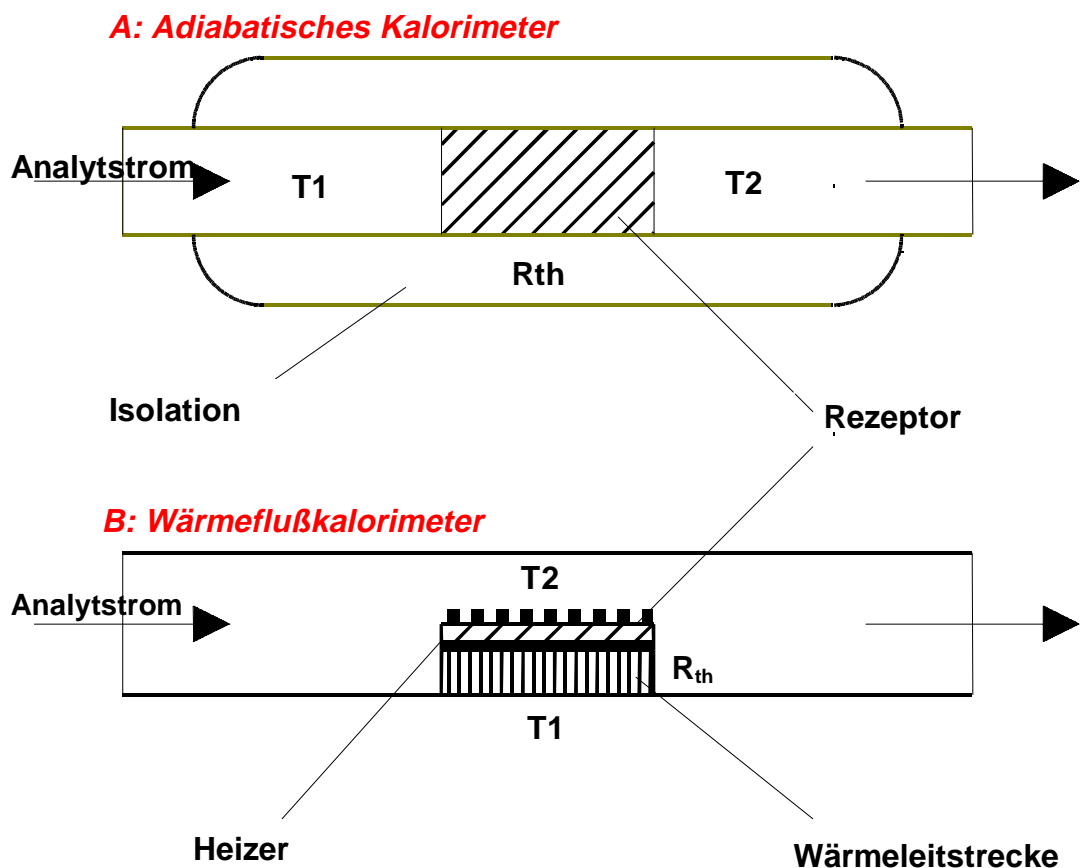


Abb.2-5:
Grenztypen von Durchflußkalorimetern

Der zweite Grenzfall für die Konstruktion thermochemischer Sensoren (Abb.2-6B) entspricht dem Prinzip eines *Wärmeflußkalorimeters*.

$$\dot{q}_{\text{Leitung}} \gg \dot{q}_{\text{Konvektion}} \quad (13)$$

Der Rezeptor ist dabei an eine definierte Wärmeleitstrecke mit möglichst geringem thermischen Widerstand R_{th} gekoppelt. Die generierte Wärmeleistung fließt über diese ab und es wird der Temperaturgradient $T_2 - T_1$ über der Wärmeleitstrecke gemessen. Aus der Wärmeleistungs-Bilanzgleichung (Gl.11) ergibt sich unter der Annahme konstanter thermischer Widerstände R_{th} für die Transducerempfindlichkeit:

$$E_{Transd} = \frac{dU}{d\dot{q}} = \frac{\varepsilon \cdot R_{th}}{1 + v \cdot \rho \cdot c_p \cdot R_{th}} \quad (14)$$

mit dem Temperaturkoeffizienten

$$\varepsilon = \frac{dU}{dT} \quad (15)$$

sowie der Fließgeschwindigkeit v , der spezifischen Wärme c_p und der Dichte ρ des Trägermediums.

2. 1. 4. Rezeptoren für chemische Sensoren zur Detektion von VOC

2. 1. 4. 1. Anforderungen an Rezeptoren

Die Eigenschaften chemischer Sensoren werden neben den Transducern maßgeblich von den Rezeptoren beeinflusst. Dabei nehmen Transducer und Rezeptor gleichermaßen Einfluß auf Empfindlichkeit, Dynamik und Lebensdauer des chemischen Sensors. Für die Selektivität bzw. Querempfindlichkeiten sind dagegen allein die Rezeptoren verantwortlich.

Die Anforderungen an die Rezeptormaterialien sind abhängig von der Art des Sensors. Bei thermochemischen Sensoren sind besonders große Werte für die Enthalpieänderung der Sensorreaktion wünschenswert, um hohe Empfindlichkeiten zu realisieren (Kapitel 2.1.2, Gl.4 und Gl. 6). Die Enthalpieänderung hängt unmittelbar von den Eigenschaften des Rezeptors ab, wenn im Sensor die Reaktion zwischen Analyt und Rezeptor bestimmend ist. Die Forderung nach einer großen Reaktionsgeschwindigkeit hat ebenfalls besonderes Gewicht für thermochemische Sensoren im Hinblick auf die Empfindlichkeit (Kapitel 2.1.2, Gl.4) bzw. den Meßablauf und das Signal-Rausch-Verhältnis.

Fungiert der Rezeptor als unmittelbarer Reaktionspartner, muß die Sensorreaktion umkehrbar verlaufen, d.h. der signalerzeugende Vorgang sollte ohne zusätzlichen technischen Aufwand rückgängig gemacht werden können und der Sensor danach wieder unverändert zur Verfügung stehen. Damit in unmittelbarem Zusammenhang steht die Forderung nach Selektivität. Ist eine Sensorreaktion umkehrbar, so sind die Wechselwirkungen zwischen Analyt und Rezeptor schwach und unspezifisch, d.h., es existieren Querempfindlichkeiten zu vielen Analyten. Für die Analyse komplexer Analytgemische mit Sensorarrays ist Selektivität aber nicht erforderlich, da die Querempfindlichkeiten gezielt ausgenutzt werden.

2. 1. 4. 2. Erkennungsprinzipien zwischen Analyt und Rezeptor

Den Sensorreaktionen liegen in den meisten Fällen molekulare Erkennungsprozesse zugrunde. Molekulare Erkennung kennzeichnet die Energie und Information, die für Selektion und Kopplung eines Substrates (Analyt) an einen Rezeptor notwendig ist ^[II-4]. Molekulare Informationen können in der Architektur des Rezeptors, den Bindungsplätzen und/oder der molekularen Umgebung des Substrates gespeichert sein.

Ziel der molekularen Erkennung ist eine exakte Ergänzung der assoziierten Partner, d.h., der Rezeptor enthält den optimalen Informationsgehalt bezüglich eines bestimmten Substrates, wobei die Ergänzung der Partner über geometrische oder elektronische Parameter gesteuert werden kann. Bei den meisten Rezeptoren wirken beide Erkennungsparameter, und es lässt sich schwer verallgemeinern, welcher dominiert. Für eine effiziente Differenzierung wird das Zusammenwirken mehrerer Erkennungsparameter angestrebt. Die in Tabelle 2-B zusammengefaßten Parameter, können bei der Speicherung molekularer Informationen eine Rolle spielen:

Erkennungsparameter	Erkennungsmerkmal
Architektur	<ul style="list-style-type: none"> • Größe • Konstitution • Konformation • Chiralität
Bindungsplätze	<ul style="list-style-type: none"> • elektronische Eigenschaften (Ladung, Polarität, Polarisierbarkeit, van-der-Waals-Kräfte, Repulsionskräfte) • Anzahl • Anordnung • Reaktivität (Protonisier-, Deprotonisierbarkeit, Reduzier-, Oxidierbarkeit)
molekulare Umgebung	<ul style="list-style-type: none"> • Dicke • Gesamtpolarität (lipophil, hydrophil) • spezifische Polarität (exo/endo-, lipo/hydrophil)

Tabelle 2-B :

Strukturelle Parameter für die Speicherung von Informationen in einem Rezeptor für die molekulare Erkennung ^[II-4]

Die elektronischen Wechselwirkungen, die prinzipiell in Substrat-Rezeptor-Assoziaten auftreten, seien nachfolgend zusammengefaßt ^[II-4].

- Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Brönstedt -Säuren und -Basen Zentren
- Elektrostatische Anziehung zwischen anionischen und kationischen Zentren
- Metall-Ligand -Wechselwirkungen
- π -Stapel Wechselwirkungen und Ladungsaustausch zwischen aromatischen Resten des Rezeptors und delokalisierten Regionen des Substrates
- van-der-Waals- Kräfte
- kovalente Bindungen

Im folgenden sollen solche Rezeptoren hinsichtlich ihrer Erkennungsprinzipien charakterisiert werden, deren Anwendung in chemischen Sensoren für die Detektion flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) bekannt ist.

Bei der Verwendung von *Elektronenleitern* (Halbleiter), *Ionenleitern* und *metallorganischen Komplexen* liegen den Sensorreaktionen Redoxvorgängen zugrunde. Dabei ändern die Rezeptoren durch Ladungsaustausch mit den Analyten ihre Leitfähigkeit. Für die Anwendung in chemischen Sensoren zur Detektion von VOCs wurden hauptsächlich Elektronenleiter (Halbleiter) ^[II-5, II-6] verwendet, deren am besten untersuchter Vertreter der SnO₂ -Sensor ist. An der Grenzfläche Halbleiter/Gas findet ein Elektronentransfer statt. Aufgrund dieses Ladungsübertritts ändert sich die Anzahl freier Ladungsträger im Halbleiter, woraus Leitfähigkeitsänderungen resultieren. Die Sensorreaktion gliedert sich in mehrere Elementarschritte, wobei je nach Temperatur, Schichtdicke und Arbeitsfrequenz Adsorptions-und Chemisorptionsvorgänge, Volumeneffektreaktionen, Kontakt- oder Korngrenzenreaktionen stattfinden. Steigerung der Selektivität kann durch Beimengungen von Metallen, durch Optimierung der Betriebstemperatur oder durch Änderung der Frequenz bei Wechselstrombetrieb erzielt werden ^[II-5].

Ähnlich finden zwischen *metallorganischen Komplexen*, z.B. Bleiphtalocyanin ^[II-7, II-8, II-9] und reduzierbaren Analyten elektrische Ladungstransfers vom konjugierten π -System der metallorganischen Verbindung zum Analyt statt, die wiederum Leitfähigkeitsänderungen bewirken.

Ausschließlich nichtkovalente, schwache Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen) sind für die Erkennung von Analyten durch bestimmten *Polymere* und *seitenkettenmodifizierte Metallphthalocyaninen* verantwortlich. An Seitenketten modifizierte Metallphthalocyanine weisen kaum elektrische Leitfähigkeit auf, können aber wegen ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als Beschichtung für Schwingquarze verwendet werden. Dabei treten Analyten über Dispersions- oder Induktionswechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) mit dem Π -Elektronensystem der Rezeptormoleküle in Wechselwirkung und die dabei auftretende Masseänderung wird detektiert ^[II-10].

Bei der Verwendung von Polymeren als Rezeptormaterialien ^[II-11, II-12, II-13, II-14, II-15, II-16, II-17, II-18, II-19] werden die Analytmoleküle im Volumen der Schicht absorbiert. Die Interaktionen zwischen Schicht und Analyt beruhen auf schwachen van-der-Waals-Kräften oder auch Wasserstoffbrückenbindungen. Die Konzentration des Analyten in der Polymerschicht bzw. der Verteilungskoeffizient K hängt vom Sättigungsdampfdruck der Analyten und der Stärke der Wechselwirkung zwischen Analyt und Rezeptor ab. Dabei spielen Polarität und Polarisierbarkeit von Analyt und Polymer eine Rolle. Wegen der hohen Beweglichkeit der Polymerketten, z.B. in Polysiloxanen, sind die Erkennungsplätze dynamisch und statistisch verteilt ^[II-11, II-12, II-4], d.h., es existieren keine starren, preorganisierten geometrischen Strukturen („induced fit“). Zur Erhöhung der Selektivität werden Polymerketten chemisch modifiziert ^[II-15, II-20] und unterschiedliche Polymere in Sensorarrays genutzt ^[II-21, II-22, II-23, II-24].

Mit Substanzen, die starke Lewis-saure oder Lewis-basische Zentren besitzen wie z.B. substituierte *Carbeniumionen* oder *Betaine* ^[II-19], können Analyten anhand ihrer Elektronendonator- oder Akzeptoreigenschaften unterschieden werden. Detektiert werden dabei i.A. Änderungen der optischen Absorption.

Rein sterische Aspekte spielen bei Verwendung von *Flüssigkristallen* ^[II-25] als Rezeptoren für die Detektion von VOC eine Rolle. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes richten sich nematische Flüssigkristalle einheitlich aus. Bei Einlagerung von Gastmolekülen aus der Gasphase in die Flüssigkristallphase wird diese Ordnung

gestört und die daraus folgende Änderung der Dielektrizitätszahl kann mit einem kapazitiven Transducer (interdigitale Kondensatoren) bestimmt werden.

Bei der Verwendung von *supramolekularen Rezeptormaterialien* (Cavitate, Clathrate) werden sowohl morphologische als auch elektronische Wechselwirkungen für die Erkennung von Analyten genutzt. Aus der Klasse der Cavitate (monomolekular einschließende supramolekulare Verbindungen) wurden Calixarene ^[II-11, II-12, II-14, II-26], Resorcinarene ^[II-27], Cyclophane ^[II-28, II-29, II-19, 2-30, II-31], Cryptophane ^[II-32] und Cyclodextrine ^[II-29, II-19, II-30] auf ihre Anwendbarkeit in chemischen Sensoren zur Detektion von VOC untersucht. Bei kleinen Cavitaten wie Calix[II-4]arenen ^[II-14, II-11, II-12] dominieren morphologische Kriterien bei der molekularen Erkennung, wobei hier, im Gegensatz zu den flexiblen Erkennungsplätzen bei Polymeren, starre Käfiggeometrien vorliegen. Bei größeren Hohlräumen können mit den entsprechenden polaren oder unpolaren Bindungsstellen im Inneren des Hohlraumes hydrophile und lipophile Analyten differenziert werden ^[II-33, II-34]. Ebenso können Cyclodextrine je nach Variation größen- und gestaltsselektiv einschließen oder aber auch über die Polarität des Analyten differenzieren ^[II-4]. Optimierungsmöglichkeiten zur Erhöhung der Selektivität bieten sich durch gezielte Veränderung der Käfiggeometrie ^[II-34], wobei Kraftfeldberechnungen bei der Vorhersage von Sensoreffekten empirische Methoden wirkungsvoll ersetzen können ^[II-19, II-31, II-18]. Dominieren die elektronischen Wechselwirkungen bei der molekularen Erkennung, können durch Substitution der Cavitate unterschiedliche Selektivitätsmuster erzielt werden ^[II-34].

Eine Verbesserung der Ansprechzeiten lässt sich durch definierte geometrische Strukturen z.B. selbstorganisierende Monoschichten realisieren ^[II-27].

Für erste Untersuchungen von Clathratbildnern wurden massensensitive ^[II-30, II-19, II-35, II-36, II-37, II-38, II-39] dielektrische ^[II-40] und in [II-41] erstmals Wärmeleistungstransducer verwendet. Gegenstand dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von Wärmeleistungstransducern systematisch deren Eignung als potentielle Rezeptormaterialien zu erkunden ^[II-41].

2. 2. Clathrate

2. 2. 1. Allgemeines

Clathrate gehören zur Gruppe der supramolekularen Verbindungen. Unter supramolekularen Verbindungen versteht man in der organischen Chemie Aggregate (mesoskopische Molekülverbände) definierter Zusammensetzung und Struktur, die sich aus zwei oder mehreren Baueinheiten zusammensetzen. Die bindenden Wechselwirkungen zwischen den Partnern sind dabei schwächerer, nichtkovalenter Natur. Supramolekelule sind dabei nicht nur Ansammlungen von Molekülen; ihre Strukturen und charakteristische Eigenschaften unterscheiden sich von den Summeneigenschaften der sie aufbauenden Moleküle.^[II-42] Als Teilgebiet der supramolekularen Chemie entwickelte sich die Wirt-Gast-Chemie. Hier werden die Gastmoleküle in einem von Wirtmolekülen umgebenen Raum eingelagert.

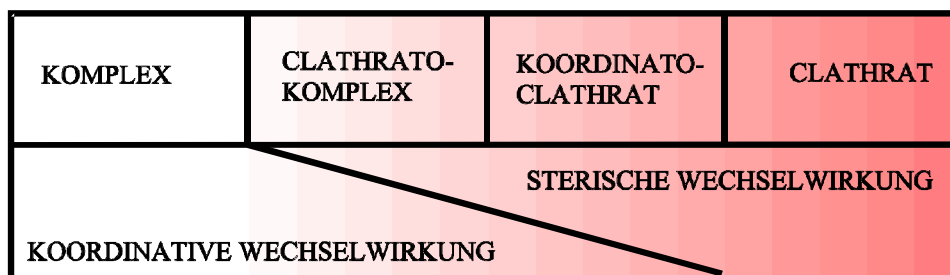
Die Klassifizierung der riesigen Vielfalt von Einschlußverbindungen ist schwierig, doch dessenungeachtet kann man drei große Gruppen unterscheiden: Komplexe, Cavitate und Clathrate.

Die Zuordnung kann dabei nach zwei Hauptkriterien erfolgen^[II-43]:

- Art der Wirt-Gast-Wechselwirkung
- Räumliche Anordnung zwischen Wirt und Gast (Topologie)

Nach dem ersten Kriterium unterscheidet man zwischen den Grenzfällen "Komplex" und "Clathrat". In reinen Komplexen (z.B. Metallionenkomplexe der Kronenether und Kryptanden^[II-44]) sind Wirt und Gast nur durch elektronische Wechselwirkungen miteinander verbunden, in reinen Clathraten dagegen wird der Einschluß durch sterische Barrieren kontrolliert. (Wasser^[II-45], Harnstoff^[II-46], Thioharnstoff^[II-47], Hydrochinon^[II-48], Dianin^[II-49] u.a.).

In den meisten Einschlußverbindungen wirken beide Komponenten des Wirt-Gast-Zusammenhaltes gleichzeitig und man unterscheidet die Komplex-Clathrat-Hybride je nach Dominanz einer Wechselwirkung als "Koordinatoclathrate" und "Clathrato-Komplexe".

**Abb.2-6:**

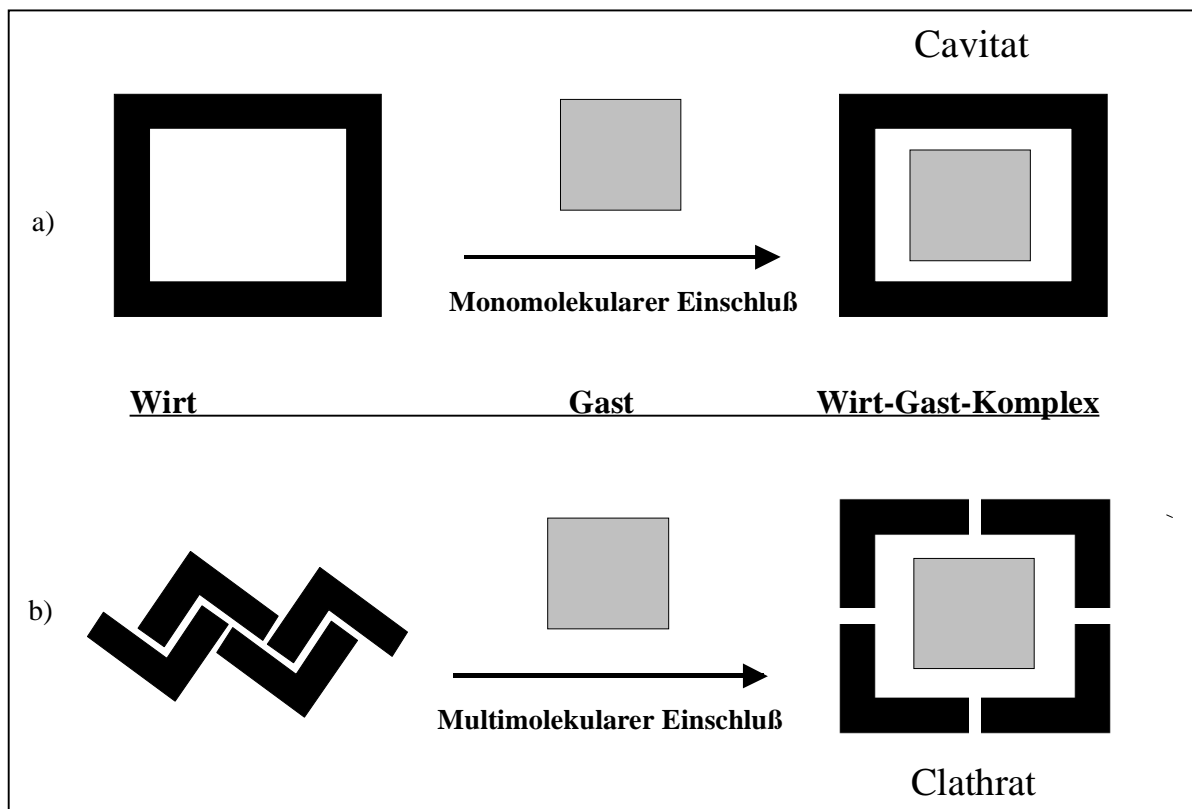
Klassifizierung der Einschlußverbindungen nach Art der Wirt-Gast-Wechselwirkungen

Nach dem zweiten Kriterium differenziert man zwischen "Clathraten" und "Cavitaten", je nachdem ob die Hohlräume der Wirtmoleküle inter- oder intramolekularen Charakter haben.

Bei den Cavitaten handelt es sich um mono-, bi-, oder oligocyclische Verbindungen, die über einen permanenten Hohlraum verfügen, der eine für den Einschluß günstige Konformation aufweisen muß. Typische monocyclische Cavitaten sind Cyclodextrine, Kronenether, Calixarene und Cyclophane. Cryptanden, Cryptophane, Fullere-ne und Carceranden gehören zu den oligocyclischen Cavitaten. Ein Vertreter der oligocyclischen Käfigverbindungen ist die Amylose^[II-50]. Solche monomolekularen Einschlüsse sind sowohl in Lösung als auch im ungelösten Festkörper nachweisbar.

Beim Clathrat dagegen wird durch Zusammenlagerung mehrerer Wirtmoleküle ein multimolekularer Hohlraum aufgebaut, in den die Gastmoleküle eingelagert sind.

Die Wirtmoleküle können eine permanente Hohlraumstruktur enthalten oder diese erst durch den Einschluß bilden. Dabei entstehen kristalline Gittereinschlußverbindungen, die in Lösung zerstört werden.

**Abb.2- 7 :**

Klassifizierung der Einschlußverbindungen nach topologischen Kriterien

Potentielle Anwendungsmöglichkeiten für Clathratbildner sind die Sensorik, die Trennung isomerer und homologer Stoffgemische, die Enantiomerentrennung ^[II-51, II-52], Verkapselung schwer handhabbarer Stoffe und Abtrennung gasförmiger Schadstoffe aus der Luft ^[II-53].

2. 2. 2. Synthesekonzepte - Auswahl und Aufbau der verwendeten Clathratbildner

Ein allgemein anwendbares Konstruktionsprinzip für Clathratbildner ist das von Weber ^[II-54] entwickelte Koordinato-Clathratkonzept. Es beinhaltet sowohl gerichtete elektronische Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast oder Wirt und Wirt als auch das Wirken von sterischen Barrieren.

Folgende Merkmale muß ein solcher Koordinatoclathratbildner aufweisen, um eine selektive Wirt-Gast-Bindung zu realisieren:

- sperrige Konstitution
- starre Konformation
- günstige Positionierung von funktionellen Gruppen

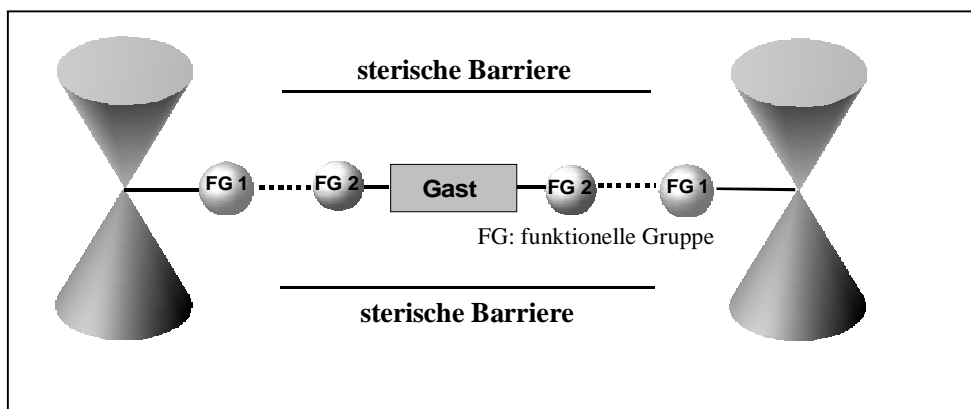


Abb.2-8:

Konzept des Koordinatoclathrateinschlusses: Sterische und koordinative Wirt/Gast-Wechselwirkungen

Je nach Wechselwirkungen, die zwischen Wirt- und Gastkomponente bestehen, unterscheidet man drei Einschlußtypen: ^[II-55].

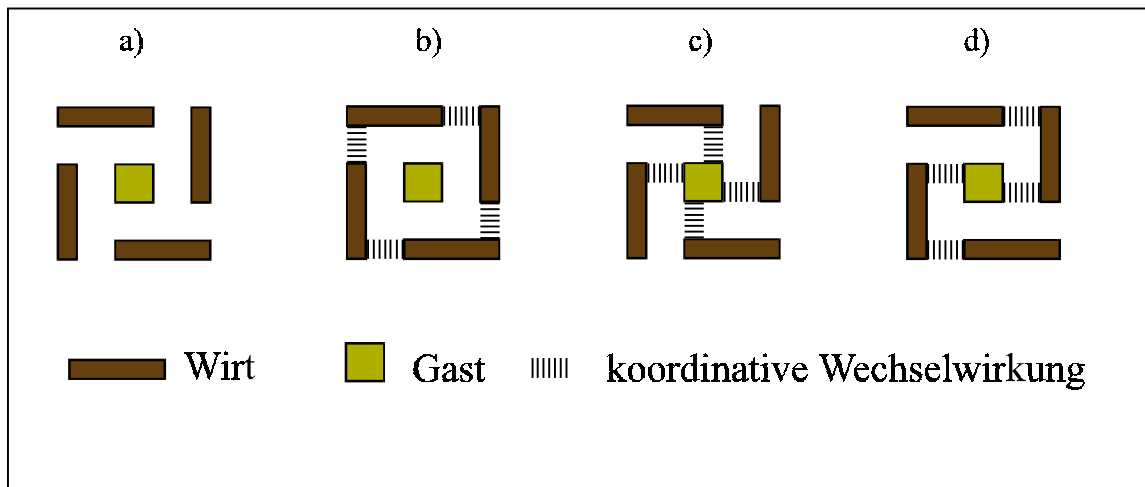


Abb.2-9:

Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastmolekülen in einem Clathratgitter

a) ohne koordinative Wechselwirkung („reines“ Clathrat)

b) koordinative Wirt-Wirt-Wechselwirkung (koordinativ-unterstütztes Wirt-Gitter)

c) nur koordinative Wirt-Gast-Wechselwirkung (Koordinatoclathrat)

d) koordinative Wirt-Gast- und Wirt-Wirt-Wechselwirkung (Koordinatoclathrat in einem koordinativ unterstützten Wirtgitter)

Ein in diesem Sinne modifiziertes Konzept für das gezielte Design von Clathratbildnern ist das „wheel-and-axle-Konzept“ ^[II-56]. Wesentliches Merkmal dieser Verbindungen ist eine lange molekulare Achse aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen („axle“), mit voluminösen, sperrigen Randgruppen („wheel“), meist gebildet durch sp³-Kohlenstoffatome (Abb.2-10).

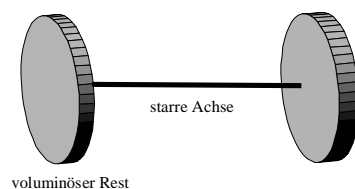


Abb.2-10:

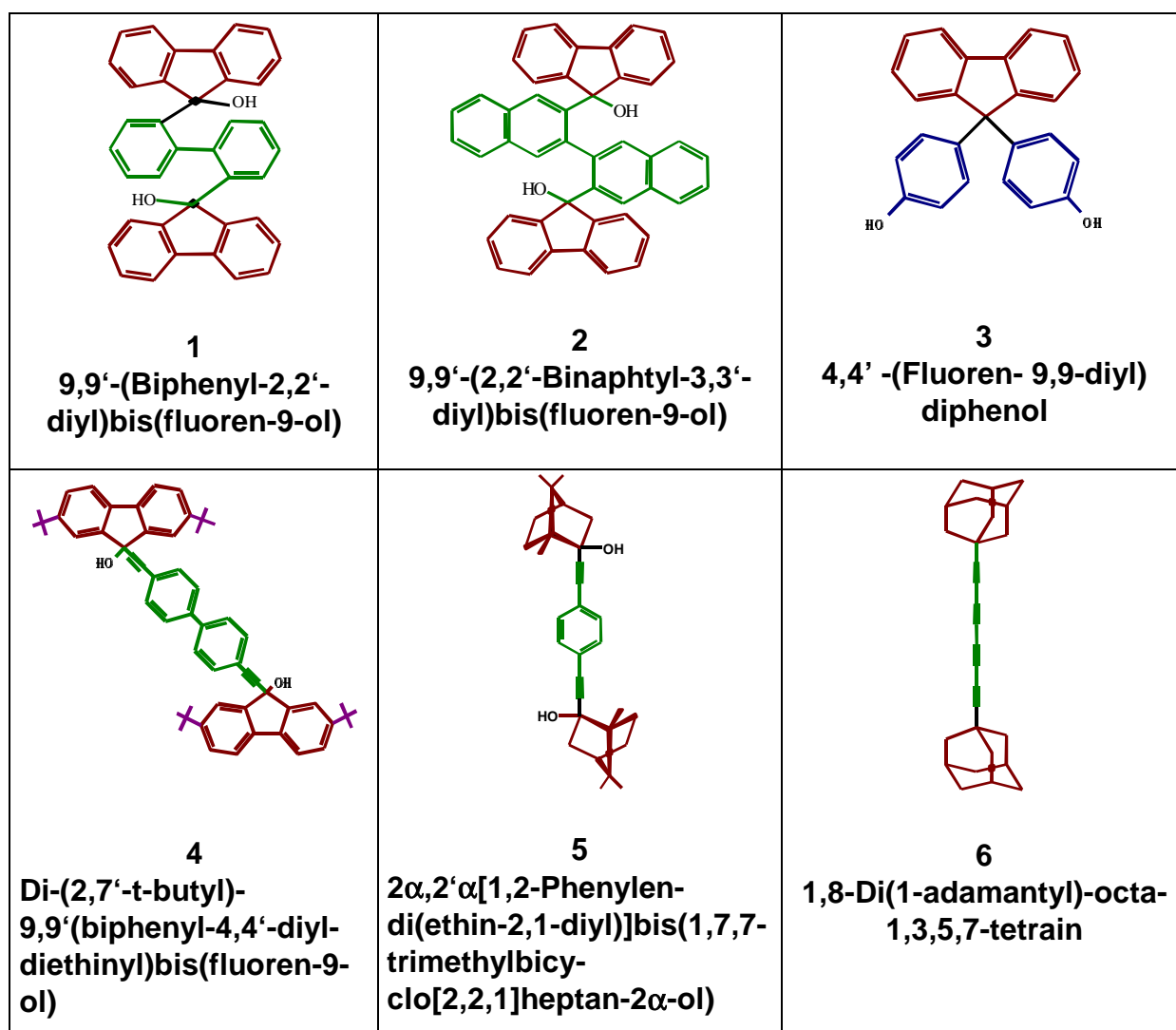
Konzept der „wheel-and-axle“ Clathratbildner

Die in dieser Arbeit untersuchten Clathratbildner (bezeichnet als Wirte **1-6**) wurden von Wierig^[II-57], Meinhold^[II-58, II-60], Nitsche^[II-59], Korkas^[II-61, II-52] und Müller^[II-62] der Arbeitsgruppe Weber des Instituts für Organische Chemie der TU-Bergakademie Freiberg konzipiert und synthetisiert. Sie sind unter Anwendung der oben genannten Konzepte aus folgenden Bausteinen aufgebaut:

1. Sperriges, starres Basisgerüst zur Bildung und Abschirmung von Hohlräumen
2. Distanzstück (Spacer) zur Verbindung der sperrigen Substituenten, Verhinderung der Dimerisierung, Vergrößerung und Stabilisierung des Hohlraumes und Vermeidung einer planaren Konformation als starre (**4, 5, 6**) oder frei drehbare (**1, 2**) Achsen
3. Exoorientierte funktionelle Sensorgruppen (-OH, -COOH, -NH₂) zur Ausbildung selektiver Wirt-Gast-Bindungen
4. Ankergruppen (Sticky-groups) mit endogenen funktionellen Gruppen zur Ausbildung von Wirt-Wirt-Bindungen zur Realisierung einer permanenten Porenstruktur.
5. Substituenten in 1,7-Stellung zur Vergrößerung der flächigen Ausdehnung des ebenen Fluorenylgerüsts

Die Abbildung 2-11 zeigt die für diese Arbeit ausgewählten Wirtverbindungen. Wirt **1** ist die Prototyp-Verbindung der Substanzklasse, die Fluorenyleinheiten als Basisgerüst aufweist. Die Hydroxylgruppen sind exoorientiert und sollen nur der Wirt-Gast-Bindung dienen. Wirt-Wirt-Wechselwirkungen werden durch die Abschirmung der funktionellen Gruppen bewußt unterbunden. Die Biphenylachse ist wegen der Einfachbindungen frei beweglich. Die Synthese dieser Verbindung und ihrer lateral substituierten Derivate ist in^[II-57] veröffentlicht.

Mit der Synthese der Wirte **2**^[II-58, II-60] und **4**^[II-59] wurde angestrebt, durch Erweiterung der zentralen Baueinheit mit zusätzlichen aromatischen oder Ethinylgruppen Stapelwechselwirkungen oder andere Mikrostrukturen (Kante-auf-Fläche-Anordnung von Aromaten) auf Basis von schwachen π - π -Wechselwirkungen zur gezielten Wirt-Wirt-Interaktion zu realisieren .



Basisgerüst

Distanzstück

Ankergruppe

2,7,-Substituenten

funktionelle Gruppe

Abb.2-11:*Strukturformeln der untersuchten Wirtverbindungen*

Daneben wurde bei Wirt **4** mit den Ethinylgruppen eine lineare, starre Achse eingebaut, die im Gegensatz zu der Achse der Wirte **1** und **2** nicht frei beweglich ist. ("wheel-and-axle-host"-Konzept)

Im Sinne einer Strategie zur Synthese von porenstabilisierten Clathratbildnern wurde bei Wirt **3** ^[II-59] eine Ankergruppe an das Grundgerüst angebracht, um noch höher richtungsorientierte und stärkere H-Brückenbindungen für Wirt-Wirt-Wechselwirkungen zur Verfügung zu stellen.

Durch die Verstärkung der Wirt-Wirt-Wechselwirkungen sollen Kristalle mit permanenter Wirtstruktur entstehen, die die Entnahme der Gäste ohne Wirtumstrukturie-

rungen überstehen und nach Erkennungs- und Memorykriterien ähnlich den anorganischen Zeolithen, wieder auffüllbar sein sollen.

Bei Wirt **5** ^[II-52] wurden terpenanaloge Gruppen als sperrige Reste verwendet, um Clathratbildner zur chiralen Diskriminierung zu erhalten. Die lineare molekulare Achse mit Etinyleinheiten als zentrale Baueinheit entspricht wieder dem "wheel-and-axle-host"-Konzept ^[II-61, II-52].

Mit Wirt **6** ^[II-62] sollte durch die Verwendung der sehr voluminösen Adamatangruppen mit versteckten C_3 -Symmetrien die bevorzugte Ausbildung von Kanälen angestrebt werden ^[II-62].

Das Fehlen der funktionellen Gruppen dient ursprünglich der elektronisch ungestörten Einlagerung von Gästen mit **nicht-linear-optischen** Eigenschaften und lässt die resultierenden Clathrate zu den "reinen" Clathraten ohne elektronische Wirt-Gast Wechselwirkungen gehören.

2. 2. 3. Clathratstrukturen

Um einen Eindruck von den elektronischen und geometrischen Verhältnissen in einem Clathratgitter zu vermitteln, sollen für die in dieser Arbeit untersuchten Wirte beispielhaft einzelne Strukturen gezeigt und erläutert werden. Gewonnen wurden diese Strukturen mit Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

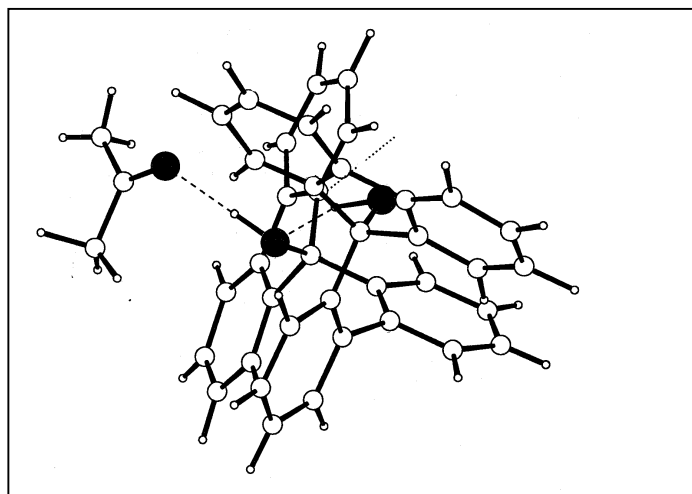


Abb.2-12:
Molekulare Struktur des Clathrates **1-Aceton**
[II-63]

Abbildung 2-12 zeigt die Struktur des **Acetonclathrates** des Wirtes **1** [II-63]. Eine OH-Gruppe wird zur Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung genutzt. Dabei ist der Wirt spiralförmig verdreht. Das Gastmolekül ist an der zweiten OH-Gruppe über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. Es befindet sich in dem Hohlraum, der sich durch den

sich um den Gast windenden Wirt bildet. Daneben existieren C-H...O-Ringbindungen zwischen der Methylgruppe des Acetons und den aromatischen Gruppen des Wirtes. Die Kristallpackung wird durch elektrostatische, van-der-Waals-Bindungen und C-H...O-Ringbindungen zwischen den aromatischen Ringen zusammengehalten. Ähnliche geometrische und Bindungsverhältnisse wurden für andere Clathrate des Wirtes **1** gefunden (Ether [II-64], Acetonitril, Di-n-propylamin, Cyclohexanon, DMF [II-33], Fenchon [II-65]). Eine Besonderheit, die bei Clathratgittern aus großen sperrigen Molekülen gefunden wurde, ist eine sogenannte Pseudopolymorphie [II-66]. Das Clathrat **1-Aceton** tritt dannach in zwei Formen auf: prismenförmige Kristalle mit einer Wirt/Gast-Stöchiometrie von 1:1 und nadelförmige Kristalle mit einer Stöchiometrie von 1:2, bei denen das zweite Acetonmolekül ohne polare Bindung im Gitter eingelagert ist. Die Existenzbereiche der beiden Phasen liegen sehr eng beieinander.

Das **Acetonclathrat** des Wirtes **2** (Abb.2-13) ^[II-60] liegt mit einem Wirt/Gast-Verhältnis von 1:3 vor. Die Wirtmoleküle zeigen eine verdrehte Konformation, die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Hydroxylgruppen des Wirts stabilisiert ist. Eine der Hydroxylgruppen bildet eine starke Wasserstoffbrückenbindung zur Carbonylgruppe eines Acetonmoleküls. Das zweite Acetonmolekül ist über eine schwächere C-H...O - Bindung zwischen dem Carbonylsauerstoff und einer aromatischen C-H-Gruppe des Wirtmoleküls gebunden, während sich das dritte Acetonmolekül ohne spezifischen Kontakt auf einem Zwischengitterplatz befindet. Die Gitterpackung zeigt molekulare Quasihohlräume und in einer Achsenrichtung Kanäle ^[II-60].

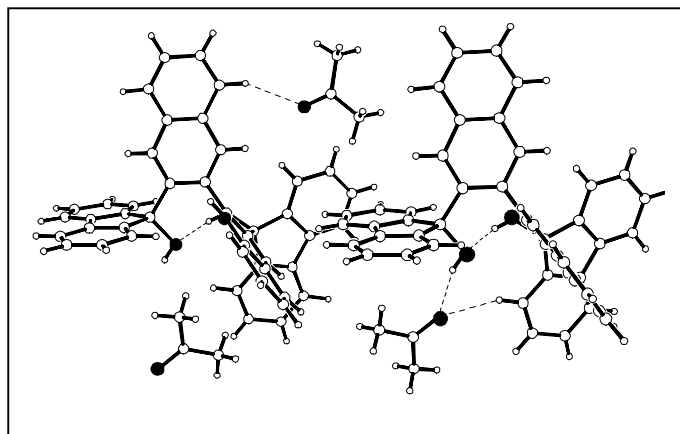
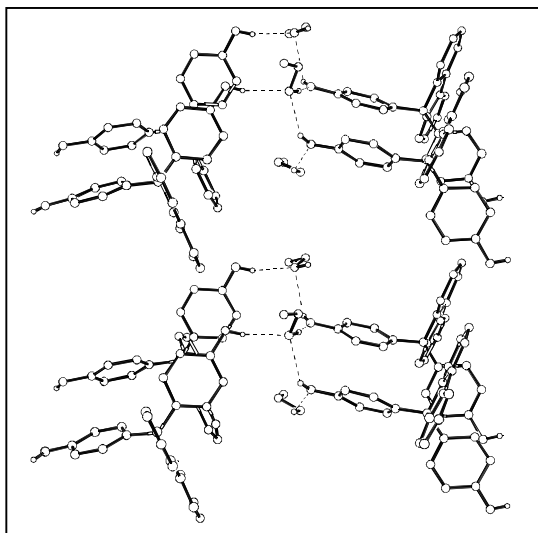


Abb.2-13:
Molekulare Struktur des Clathrates
Wirt **2-Aceton** ^[II-60]

Weitere Strukturen wurden für das DMSO-Clathrat, das Cyclopentanol- und das Diethylether-Clathrat von Wirt **2** aufgeklärt ^[II-58, II-67].

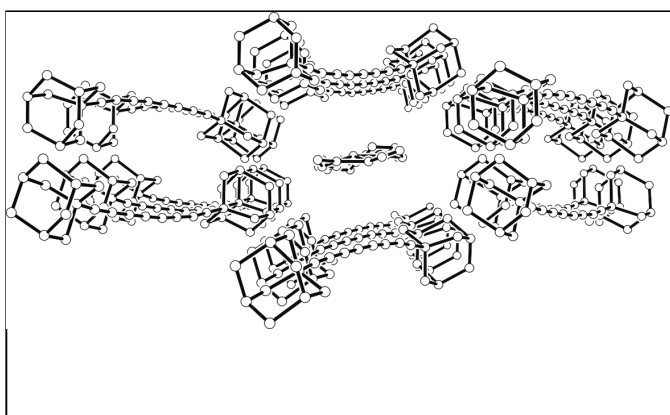
An Wirt **3** lässt sich besonders deutlich zeigen, daß die Struktur stark vom jeweiligen Gast geprägt wird ^[II-34]. Während in einem gastfreien Kristall die Wirtmoleküle im Gitter helixartigen angeordnet sind und durch ein starkes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, sind im **Acetonitrilclathrat** des Wirtes **3** ^[II-34, II-59] überlappende Wirt-Gast-Ketten zu beobachten, wobei eine Hydroxylgruppe zur Fixierung des Gastes über Wasserstoffbrücken genutzt wird und die andere für Wirt-Wirt-Wechselwirkungen zur Verfügung steht.



Im Falle des **Ethanolclathrates** des Wirtes **3** (Abb.2-14) bilden alle Hydroxylgruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Gastmolekülen aus und es entstehen Wirt-Gast-Schichten. Die Wirtmoleküle sind in allen Fällen zueinander verdrillt ^[II-34].

Abb.2-14:

Molekulare Struktur des Clathrates **3-Ethanol** ^[II-34, II-59]



Das 2-Butanon-Clathrat des Wirtes **6** (Abb.2-15) zeigt die anhand der verwendeten Bausteine erwartete kristalline Kanalstruktur. Die Gastmoleküle liegen regellos, ohne polare Bindung in der konkav geformten größeren der beiden Kanäle ^[II-62].

Abb.2-15:

Molekulare Struktur des Clathrates Wirt **6-Butanon** ^[II-62]

An den gezeigten Kristallstrukturen der ausgewählten Clathrate ist zu sehen, daß die Synthesekonzepte hinsichtlich der gewünschten Wirt-Gast-Wechselwirkungen über die funktionellen Gruppen, die starre Konformation und den Aufbau von Hohlräumen erfolgreich realisiert wurden. Die erstrebten Wirt-Wirt-Wechselwirkungen bei den untersuchten Clathraten des Wirtes **3** konnten nicht realisiert werden. Je nach Gast werden die funktionellen Gruppen weiterhin teilweise oder ganz für Wirt-

Gast-Interaktionen genutzt. Dadurch kann kein porenstabilisiertes Wirtgitter bestehen.

2. 2. 4. Der Einschlußprozeß

Die Clathrate lassen sich durch Auskristallisieren aus dem entsprechenden Lösungsmittel oder durch eine Gas-Festkörper-Reaktion mit Lösungsmitteldämpfen darstellen.

Die Stöchiometrie von Clathrate, die durch Umkristallisation gewonnen werden, untersucht man üblicherweise durch Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums. Ausführlichere Untersuchungen zum Einschlußverhalten dieser Wirte gegenüber verschiedenen Lösungsmittel bzw. Stoffklassen aus Lösung sind in [II-57, II-58, II-59, II-52 und II-62] zu finden.

Der Einschluß aus gesättigter Gasphase läßt sich durch statisch-volumetrische Experimente mit anschließender Wägung oder simultan kalorimetrischen und mikrogravimetrischen (DSC-TG) Messungen verfolgen. Für die Wirte **1** und **2** liegen Ergebnisse für den Einschluß aus der Gasphase in [II-35, II-36, II-37, II-68, II-60, II-34 und II-69] vor.

Als Beispiel für die Clathratbildung aus der Gasphase ist in Abbildung 2-16 der Einschluß von gesättigtem Acetondampf in Wirt **2** gezeigt. Die Einschlußreaktion wurde mittels einer isothermen DSC-TG-Aufnahme (DSC 111, Seteram, Frankreich) bei 23 °C verfolgt [II-60].

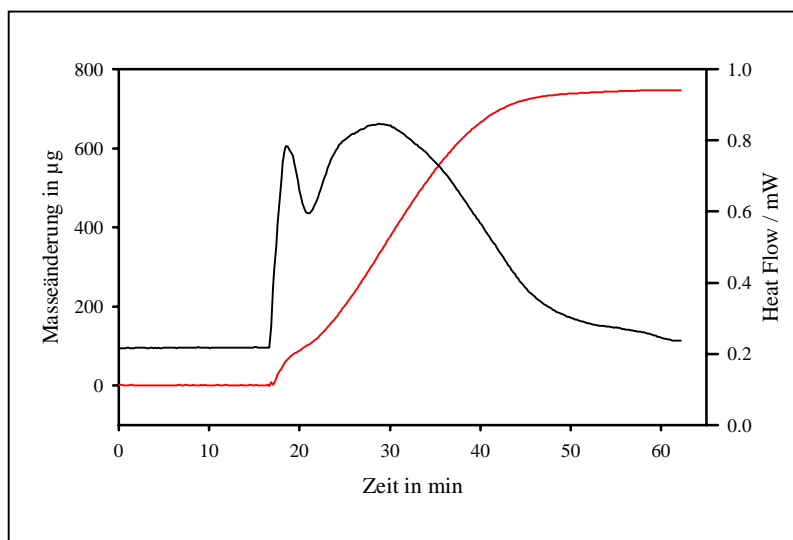
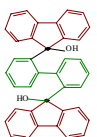
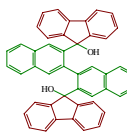

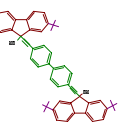
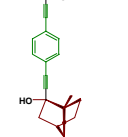
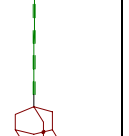


Abb.2-16:

*Isotherme DSC-TG Messung (DSC 111, Seteram, Frankreich) des Einschlusses von Aceton in Wirt **2** aus gesättigter Gasphase bei 23 °C*

— Masse
— Wärmeleistung

Tabelle 2-C zeigt Einschlußstöchiometrien der Clathratbildung aus gesättigter Gasphase und Lösung der für diese Arbeit ausgewählten Wirte mit den VOC, die auch für Sensoranwendungen interessant sind. Es ist zu sehen, daß das Einschlußverhalten der untersuchten Substanzklassen durch die vorgenommenen chemischen Modifizierungen stark beeinflusst wird.

Wirt VOC	 1		 2		 3		 4		 5		 6	
	[II-57]	[II-37]	[II-58]	[II-69]	[II-59]	[II-84]	[II-59]	[II-84]	[II-52]	[II-52]	[II-62]	
	L	G	L	G	L	G	L	G	L	G	L	G
Benzen	-	1:1	k.E.	-	k.E.	-	k.E.	-	-	-	-	-
Toluen	n.a	k.E.	k.E.	-	k.E.	-	1:1	-	-	-	1:3	-
Xylen	1:1	k.E.	1:2	-	k.E.	-	-	-	-	-	-	-
Cyclohexan	-	3:1	-	-	k.E.	-	-	-	-	-	n.l.	-
Dioxan	1:2	1:2	1:2	-	2:1	-	1:4	-	1:2	1:2	n.l.	-
Diethylether	1:1	1:1	1:2	1:1.5	1:3	1:1.7	n.a.	-	-	-	n.l.	-
Methanol	1:2	1:3	1:1	1.6	1:1	1:2	1:1	k.E.	k.E.	-	n.l.	-
Ethanol	1.2	1:2	n.a.	1:5	1:2	1:2	1:1	k.E.	k.E.	-	n.l.	-
Aceton	1:1 1:2	1:1.8	1:3	1:3	1:1	z	k.E.	k.E.	k.E.	-	1:2	-
Acetonitril	1:2	1:1	1:4	1:2.5	1:2	1:1	k.E.		k.E.	-	n.l.	-
Chloroform		k.E.	k.E.	1:0.3	k.E.	k.E.	-	k.E.	-	-	-	-

L = Clathrat aus Lösung umkristallisiert G = Clathrat aus gesättigter Gasphase
 k.E. = kein Einschluß n.l. = nicht löslich - = nicht untersucht n.a. = nicht auskristallisiert
 z = Wirt zerfließt im gesättigten Gasstrom

Tabelle 2-C:

Einschlußstöchiometrien von Clathraten der untersuchten Wirte mit ausgewählten Lösungsmitteln

Die gefundenen Selektivitäten aus den Einschlußexperimenten durch Umkristallisieren aus dem flüssigen Lösungsmittel und gesättigter Gasphase sollen eine erste Empfehlung der Wirte für eine Anwendung als Sensorrezeptormaterialien geben. Erste Untersuchungen zur Nutzung von Clathratbildnern, u.a. an Wirt **1**, als Rezeptormaterialien in massensensitiven und kapazitiven Sensoren wurden in [II-35, II-36, II-37, II-70, II-40] vorgestellt.

Für die Bildung und Zersetzung der Clathrate aus Lösung oder Gasphase gibt es prinzipiell verschiedene Möglichkeiten hinsichtlich der auftretenden Phasen^[II-71]. Abbildung 2-17 soll dies schematisch veranschaulichen.

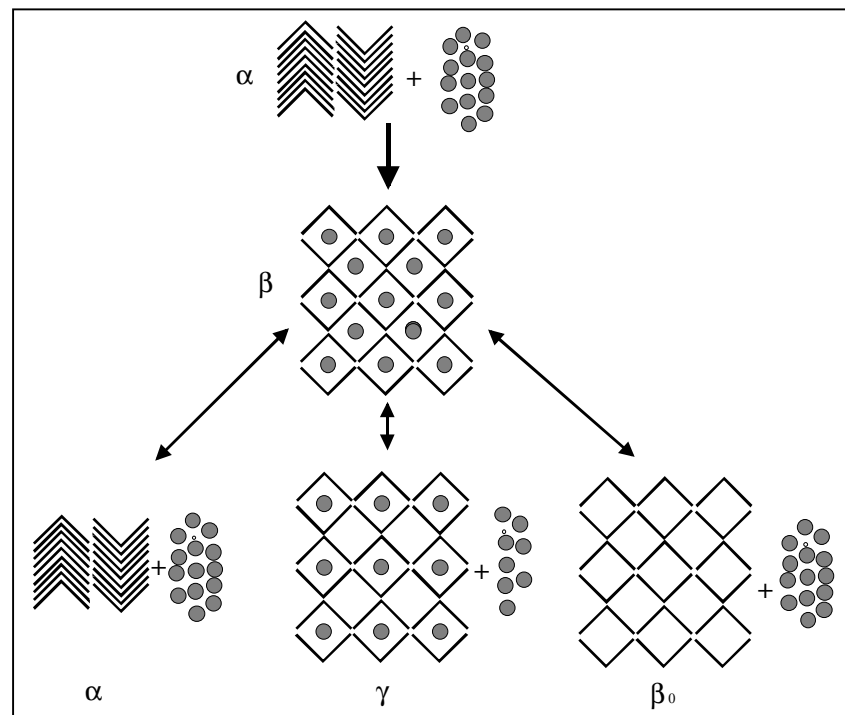


Abb.2-17:

Mögliche Mechanismen der Bildung und Zersetzung von Clathraten^[II-10]

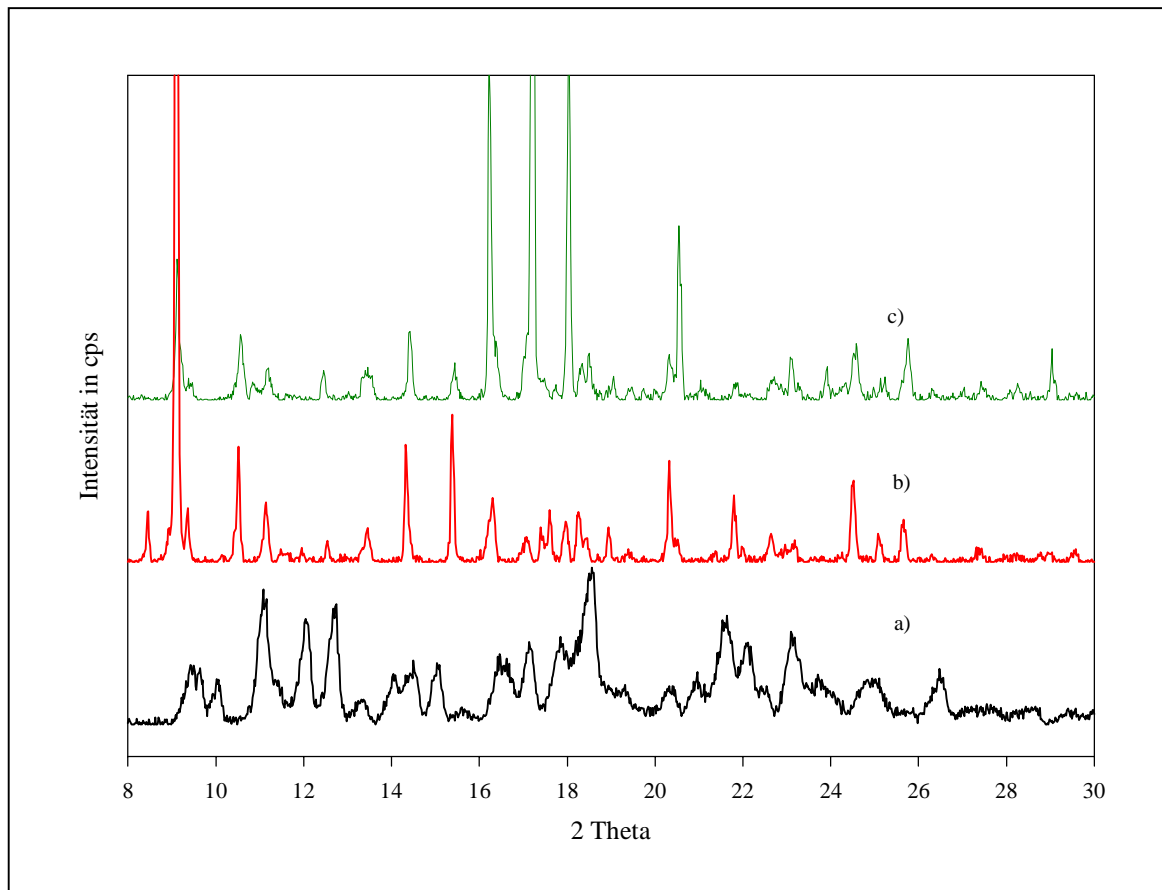
Wird der unbeladene Wirt (α -Phase) dem flüssigen oder in der Gasphase befindlichen Gast ausgesetzt, bildet sich das Clathrat (β). Zersetzt man das Clathrat thermisch oder im Vakuum, kann es entweder wieder die Wirtstruktur der α -Phase annehmen, nach dem Verlassen der Gäste kann ein leeres Clathratgitter (β_0) zurückbleiben oder die Gäste desorbieren nur teilweise und es bleibt ein nur partiell gefülltes Clathratgitter mit neuer Stöchiometrie (γ) zurück.

Eine wichtige Frage bei der Darstellung der Clathrate ist, ob diese, dargestellt aus gesättigter Gasphase oder aus Lösungsmittel, identische Kristallstrukturen aufweisen. In den meisten untersuchten Fällen ^[II-39, II-60] ist dies tatsächlich der Fall.

Beim Vergleich der Einschlußstöchiometrien in Tabelle 2-C zeigen sich bei einigen Clathraten unterschiedlichen Einschlußstöchiometrien von Gasphasenclathraten und aus Lösung gewonnen Clathraten. Dies kann der Fall sein, wenn prinzipiell verschiedenen Verbindungen ein und desselben Clathrates existieren (Pseudopolymorphie, siehe Kapitel 2. 2. 3.). In diesen Fällen ist es stark von den Reaktionsbedingungen abhängig, welche der möglichen Clathratstrukturen bei beiden Darstellungswegen entstehen.

Bild II-18 zeigt Röntgenpulverdiffraktogramme von Acetonclathraten des Wirtes **1**, die auf beiden Wegen hergestellt wurden.

Anhand der Peakpositionen ist zu erkennen, daß beide Clathrate eine identische Kristallstruktur aufweisen. Das gleiche Ergebnis wurde für Wirt **2** und Aceton in [II-60] gefunden. Vergleicht man die Diffraktogramme des unbehandelten Wirtes und der beiden Clathrate, sieht man, daß bei der Clathratbildung eine Gitterumwandlung stattfindet. Dies gilt im Allgemeinen für die nach dem Koordinatoclathratkonzept synthetisierten Clathratbildner mit überwiegend Wirt-Gast-Wechselwirkungen in den Clathraten.

**Abb.2-18:**

Röntgenpulverdiffraktogramme von Acetonclathraten des Wirtes **1**^[II-85]

a) unbehandelter Wirt

b) Clathrat aus gesättigter Gasphase

c) Clathrat aus Aceton umkristallisiert

Aus diesen Erkenntnissen deuten sich Probleme an, die bei der Verwendung dieser Art Clathratbildner als Rezeptormaterialien auftreten könnten. Der hohe strukturelle Umbau bei der Clathratbildung kann sich als ungünstig für die Umkehrbarkeit und für die Kinetik der Clathratbildung erweisen.

Die Untersuchung der thermischen Zersetzungsprodukte der Clathrate mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ergab, daß für alle untersuchten Fälle das Clathrat nach der Entfernung des Gastes wieder die Struktur der α -Phase des Wirtes annimmt^[II-35, II-72, II-73, II-74, II-75, II-76, II-77, II-78, II-19, II-39] (siehe auch Kapitel 4.2.1)

Bei einigen Clathraten mit Stöchiometrien höher als 1:1 konnten nach der thermischen Zersetzung sogenannte γ -Phasen nach Entfernen eines Teils der Gäste festgestellt werden^[II-72, II-76, II-75, II-78]. Diese Phasen sind aber instabil und zerfallen bei

vollständiger Desorption in die α -Phase des Wirts. Das Entstehen eines leeren Clathratgitters, einer sogenannten β_0 -Phase ist sehr selten, und konnte bisher nur am Gossypoldichlormethanclathrat ^[II-44, II-71] nachgewiesen werden.

3. Experimentelles

3. 1. Aufbau des Sensor-Meßplatzes

Die thermochemischen Untersuchungen wurden an einem Meßplatz durchgeführt, der funktionell und z.T. konstruktiv einer thermochemischen Sensoranordnung entspricht^[III-1].

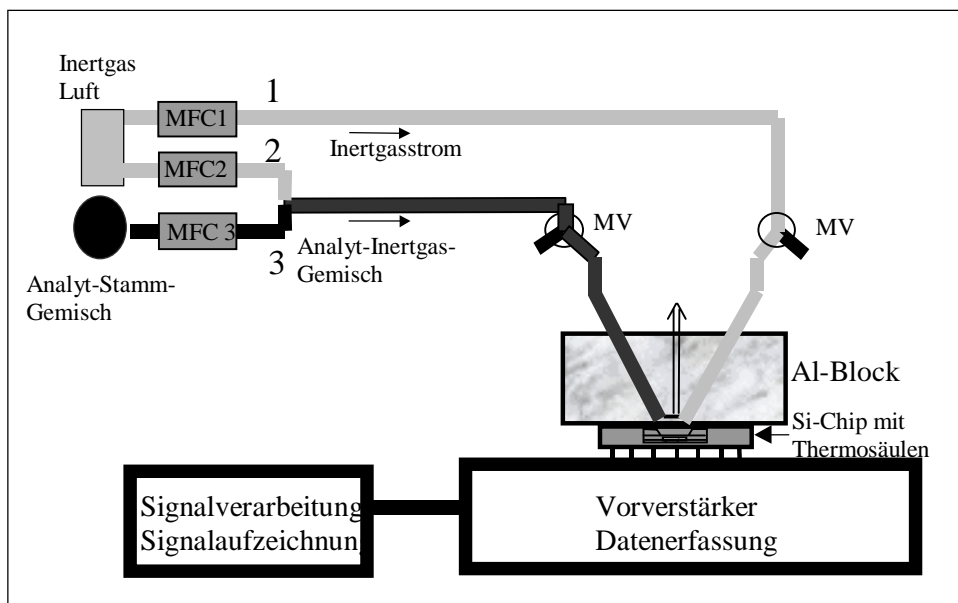


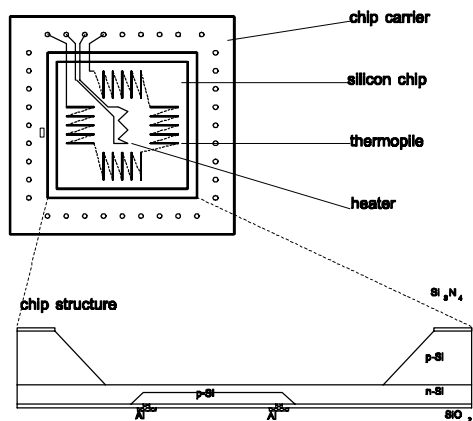
Abb.3-1:

Aufbau des Sensormeßplatzes: MFC: Mass-Flow-Controller, 1,2: Inertgas, 3: Analyt; MV: Magnetventil

Als Wärmeleistungstransducer fungiert ein Siliziumchip mit integrierten Thermosäulen, der mit dem entsprechenden Rezeptor beschichtet wurde. Über den Transducer mit dem Rezeptor strömen, gesteuert von Magnetventilen, alternierend Inertgas oder ein Analyt-Luft-Gemisch. Die Gasströme werden vorher durch einen Aluminium-Block geleitet, der der Temperierung der Gasströme und der Gewährleistung eines abgeschlossenen Probenraumes dient. Die Bereitstellung eines Analytstammgemisches definierter Konzentration erfolgte in speziellen Probenbeuteln. Die Variation der Analytkonzentration wurde mittels Mass-Flow-Controllern durch Zumischen von Inertgas realisiert. Der Wärmeleistungstransducer ist unmittelbar an einen Verstärker gekoppelt; die Signalaufzeichnung und Bedienung der Meßgeräte

wurde über entsprechende Programme mittels PC gesteuert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt (23°C).

3. 1. 1. Wärmeleistungstransducer



Als Wärmeleistungstransducer des thermochemischen Sensors fungiert ein von HERWAARDEN (Xensor Integration, Delft, NL) ^[III-2] entwickelter Siliziumchip mit integrierten Thermosäulen, dessen Aufbau in Abbildung 3-2 schematisch dargestellt ist.

Abb.3-2:

Aufbau des Siliziumchips mit integrierten Thermosäulen

In Tabelle 3-A sind typische Werte der wichtigsten Parameter des Transducers zusammengestellt.

Seebeck-Koeffizient α	440 $\mu\text{V} / \text{K}$
Anzahl der Thermosäulen N	160
Temperaturkoeffizient ε	70.4 mV / K
Thermischer Widerstand R_{th}	35 K / W
Empfindlichkeit des Transducers E_{Transd}	2.46 V / W
Zeitkonstante τ	0.2 s

Tabelle 3-A:

Parameter des Silizium-Chips mit integrierten Thermosäulen

Die Tansducerempfindlichkeit E_{Transd} (s. Kap 2.1.3) wird im wesentlichen bestimmt vom thermischen Widerstand R_{th} der Membran und dem Temperaturkoeffizienten ε der Thermosäulen, wenn der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit vernachlässigt wird (vereinfachte Form von Gl.14).

$$E_{\text{Transd}} = \frac{dU}{d\dot{q}} = \varepsilon \cdot R_{\text{th}} \quad (16)$$

Der Temperaturkoeffizient der Thermosäulen wiederum berechnet sich aus dem Seebeckkoeffizienten α der entsprechenden Thermoelement-Kombination und der Anzahl N der Thermoelemente

$$\varepsilon = N\alpha \quad (17)$$

Die Thermosäulen sind planare Strukturen, bei denen durch anisotropes Ätzen der frei tragende Membranen erzeugt werden. In die Membranen sind eine größere Anzahl von Si-Al-Thermoelementen integriert und zu Thermosäulen kaskadiert. Die im aktiven, von einer Thermosäule eingeschlossenen Bereich der Membran entstehende Wärme fließt in den als Wärmesenke wirkenden Silizium-Rahmen ab. Der entlang der Thermoelemente entstehende Temperaturgradient wird von diesen in ein Spannungssignal umgesetzt. Ein in der Regel zusätzlich integrierter Heizer dient Kalibrier- oder Testzwecken.

Da der Stoffumsatz und damit die Wärmeleistung mit zunehmender Miniaturisierung der Transducer abnehmen, müssen durch geeignete Dimensionierung der Silizium-chips besonders hohe Absolutempfindlichkeiten angestrebt werden. Die im Vergleich zu konventionellen Kalorimetern herausragenden Werte für die Empfindlichkeiten der miniaturisierten Wärmeleistungstransducer resultieren aus der guten thermischen Isolation der Reaktionszone durch die dünne Membran (großer thermischer Widerstand R_{th}), der großen Thermokraft integrierbarer Thermoelement-Kombinationen (Seebeck-Koeffizient α) und dem hohen Integrationsgrad der Thermosäulen (Anzahl Thermoelemente N). Die sehr niedrige Wärmekapazität der Chipmembran wirkt sich positiv auf das dynamische Verhalten und die thermische Störbeeinflussung aus. Temperaturschwankungen in der Umgebung und damit im

Chiprahmen bewirken nur geringe Wärmestromstörungen. Trotz des relativ großen thermischen Widerstandes R_{th} ergeben sich nur Eigenzeitkonstanten von 0.02 s.

Die Impulsauflösung ^[III-3] als die Leistung eines Impulses der Breite $\Delta t = 1$ s, die noch mit einem Signal-Rausch-Verhältnis $SNR = 2$ auflösbar ist, steht in direktem Verhältnis zur Zeitkonstante und bestimmt wesentlich die Eignung der Bauelemente für den Sensorbetrieb.

3. 1. 2. Beschichtung der Wärmeleistungstransducer

Eine der wesentlichen Forderungen an die Kopplung von Rezeptorschicht und Transducer in einem thermochemischen Sensor ist die nahezu vollständige Erfassung der durch Enthalpieänderung erzeugten Wärmeströme. Dazu ist es notwendig, die Rezeptorschicht möglichst dünn im aktiven Bereich der Siliziumchipoberfläche zu verankern. Als praktikabel erwies es sich, die Rezeptoren zu lösen, sukzessive auf die Oberfläche des Chips zu tropfen und das Lösungsmittel im Luftstrom abzu-dampfen. Bei Verwendung von Clathratbildnern als Rezeptoren wurden die beschichteten Siliziumchips im Trockenschrank bei hohen Temperaturen getrocknet, um gastfreie Schichten zu gewährleisten. Alternative Beschichtungsverfahren wie Bedampfen oder Besprühen kamen wegen des erforderlichen Maskierungsaufwandes für die passiven Oberflächenbereiche und der verminderten Dosierungskontrolle nicht in Frage.

3. 1. 3. Gasdosierung

Die Gasströme wurden mit Hilfe von Mass-Flow-Controllern (MKS-Instruments) eingestellt. Als Inertgas wurde synthetische Luft (Air Liquid GmbH, Düsseldorf) verwendet. Analyt-Stammisierungen definierter Konzentration wurden in TEDLAR-Probenbeuteln (MTC Meßtechnik-Chemie GmbH, Mühlheim) durch Verdampfen definierter Mengen von Analyt hergestellt. Durch Mischen mit Inertgasstrom konnten gesteuert durch die Mass-Flow-Controller automatisch die gewünschten Arbeitskonzentrationen erzeugt werden. Mit den verwendeten Mass-Flow-Controllern. lassen

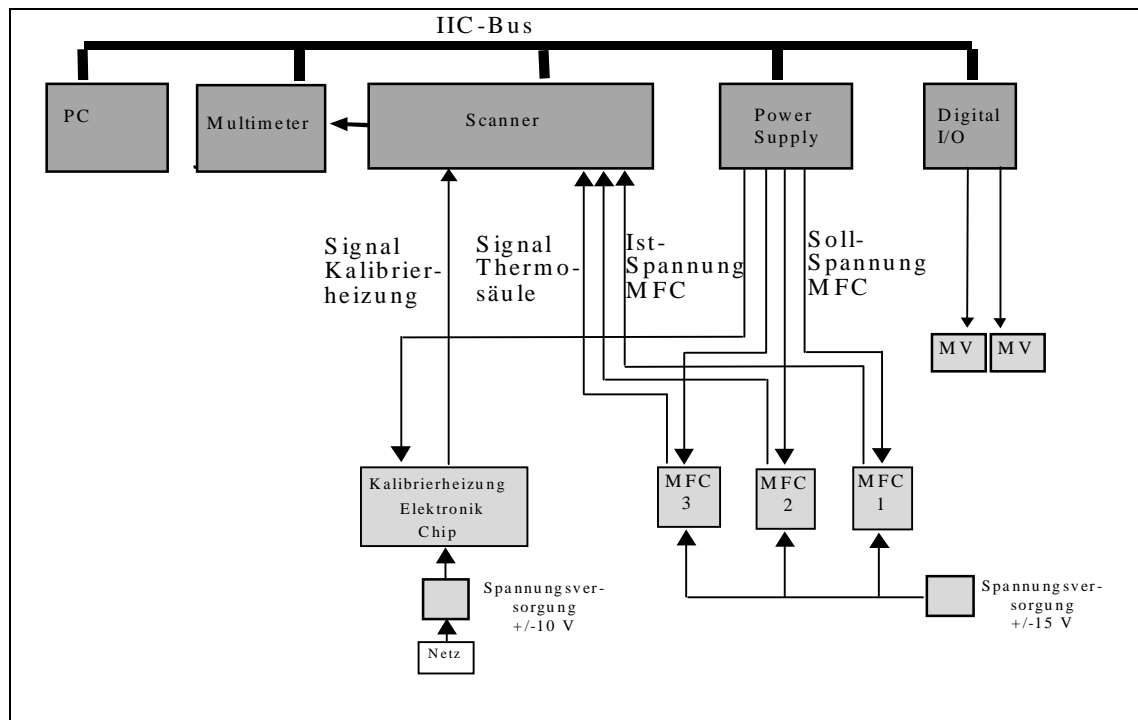
sich die Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von 1 ml/min bis 20 ml/min variieren. Gearbeitet wurde bei allen Messungen mit einer Gesamtströmungsgeschwindigkeit von 20 ml/min. Eine Strömungsgeschwindigkeit dieser Größe ist vorteilhaft, da sich damit ausreichend schnelle Konzentrationsänderungen im Gasraum über der Chipoberfläche ergeben und somit die Dynamik der Sensorreaktion nicht wesentlich von Mischungsvorgängen im Gasraum beeinflusst wird. Mit einem Gasraumvolumen über dem Siliziumchip von 0.13 ml und der verwendeten Strömungsgeschwindigkeit beträgt die Zeit für den vollständigen Austausch des Gasraumes 0.5 s bei vereinfachender Annahme von laminarer Strömung und schrittweiser Verdrängung des Gases. Dieser Wert ist akzeptabel, gemessen an typischen Werten für die gefundenen Reaktionszeitkonstanten (siehe Kap.4).

3. 1. 4. Steuerung und Datenerfassung

Die Datenerfassung und Steuerung des Meßablaufes erfolgte mit Geräten des SIEMENS PC-Meßgerätesystems. Der Aufbau dieses Teils des Meßplatzes ist in Abbildung 3-3 skizziert.

Alle Steuer und Meßgeräte sind über einen IIC-Bus mit einem PC verbunden. Mittels Computerprogramm wurden sowohl die Meß- und Regeleinrichtungen bedient, der Meßablauf vollautomatisch gesteuert als auch die Meßdaten aufgezeichnet. Da die Sensorreaktionen umkehrbar ablaufen, konnten durch periodischen Wechsel zwischen Analyt- und Inertgasstrom fortlaufend nahezu identische Sorptions- und Desorptionswärmeleistungsimpulse erzeugt werden. Die dabei anfallenden Signale ließen sich periodenweise aufaddieren (akkumulieren). Mit der steigender Anzahl von Akkumulationsschritten (Akkumulationsrate, n_{Akku}) verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis des Meßsignals (siehe Kapitel 4).

Funktionen des Meßprogrammes sind im einzelnen die Realisierung der Sorptions- und Desorptionszyklen mit einstellbarer Periodendauer, die Steuerung der Mass-Flow-Controller zum Erzeugen des gewünschten Konzentrations-Zeit-Profiles sowie die Wahl der Akkumulationsrate. Ebenfalls über ein Meßprogramm kann die elektrische Heizung zur Kalibrierung bedient werden.

**Abb.3-3:**

Skizze der Steuer- und Meßgeräte für den Meßplatz thermochemischer Sensor

MV: Magnetventile

MFC: Mass-Flow-Controller

3. 1. 5. Charakterisierung der thermischen Signale

Die beim alternierenden Überströmen der Schicht mit Analyt- und Inertgas entstehenden Signale sind von systematischen Störungen überlagert. Diese Störanteile konnten separat bestimmt und zur Korrektur benutzt werden. Die Messung der Störanteile („Nulleffekte“) erfolgte, indem alternierend Inertgas über die Schicht geleitet wird. In den Abb.3-4 und 3-5 sind Beispiele dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Größe der Nulleffekte wesentlich von der Art des Rezeptors abhängt. Die Nulleffekte entstehen zum einen durch kurze Druckschwankungen beim Umschalten der Gasströme (piezoresistiver Effekt ^[III-4]), der dominierende Anteil im Störsignal wird jedoch durch die unvollständige Temperierung der Gasströme hervorgerufen.

Die Korrektur der Rohsignale erfolgte durch Subtraktion der Nulleffekte, deren Messung immer alternierend mit den Sorptionsmessungen durchgeführt wurde.

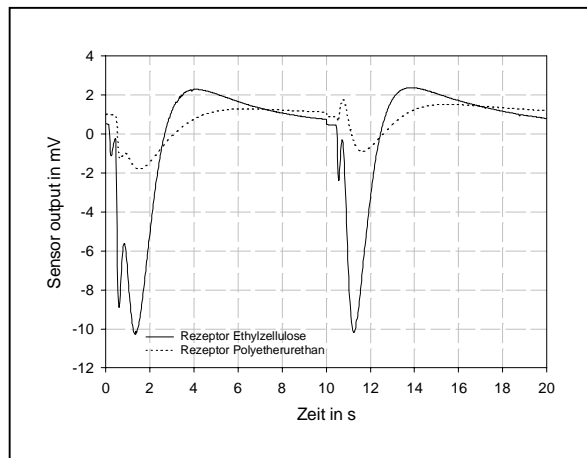


Abb.3-4:
Nulleffekte beim Umschalten von Luftpuls auf Luftpuls in beiden Perioden, $n_{\text{Akk}} = 50$
Rezeptoren Ethylzellulose und Polyetherurethan (Polymere)

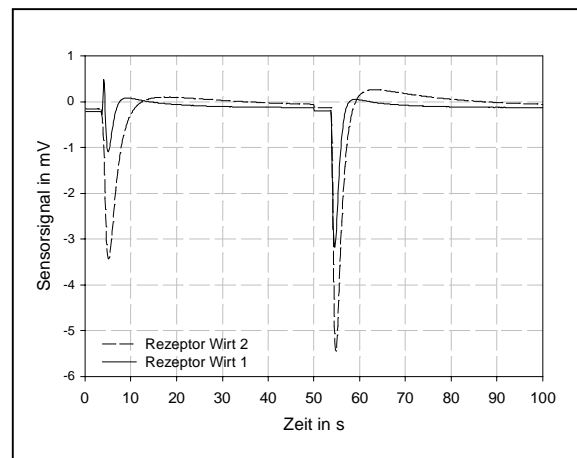


Abb.3-5:
Nulleffekte beim Umschalten von Luftpuls auf Luftpuls in beiden Perioden, $n_{\text{Akk}} = 25$
Rezeptoren Wirt 1 und Wirt 2 (Clathratbildner)

Abbildung 3-6 zeigt ein korrigiertes Sensorsignal nach Exposition einer aus einem Clathratbildner bestehenden Rezeptorschicht mit Acetondampf einer Konzentration von 1300 ppm.

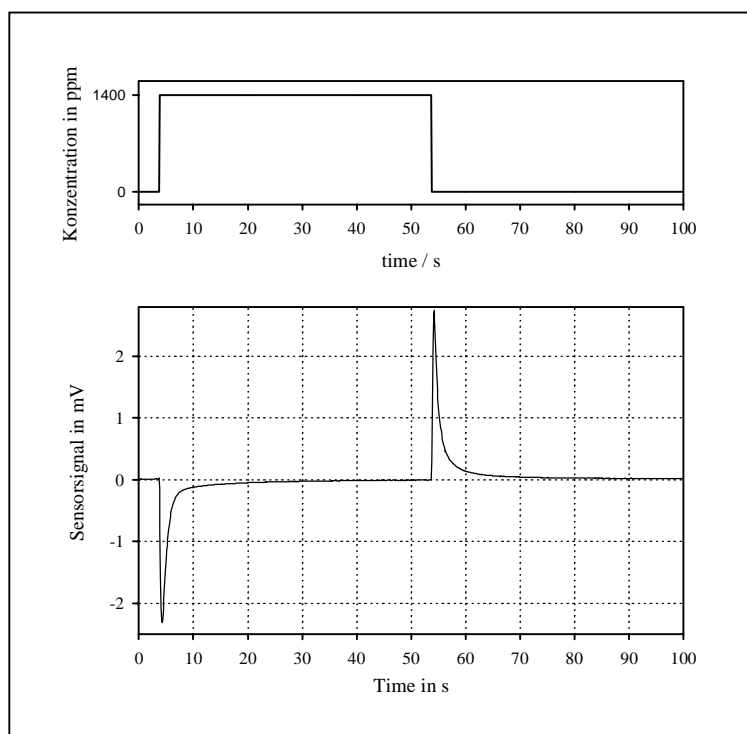


Abb.3-6:
Konzentrationsimpuls und Sensorsignal bei Exposition einer Rezeptorschicht des Wirtes 1 mit Acetondampf einer Konzentration von 1300 ppm, $n_{\text{akku}} = 25$

Aus den Signalen wurden als charakteristische Parameter die Peakflächen und die Peakhöhen gewonnen. Zur Charakterisierung des Zeitverlaufs wurden aus den abklingenden Kurvenabschnitten Zeitkonstanten abgeleitet.

Den Peakflächen entsprechen die Sorptions- bzw. Desorptionswärmen. Diese können näherungsweise berechnet werden, wenn die aus den elektrischen Kalibrierungen gewonnen Transducerempfindlichkeiten zugrunde gelegt werden. Um aus den Peakflächen die Wärmemengen genau zu ermitteln, wäre es notwendig, die Transducerempfindlichkeit durch eine chemische Kalibrierung zu bestimmen, da der Ort der Wärmefreisetzung bei elektrischer und chemischer Kalibrierung unterschiedlich ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte jedoch kein für eine chemische Kalibrierung geeignetes Reaktionssystem gefunden werden.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Signalfäche und Signalthöhe von der Strömungsgeschwindigkeit ^[III-1] zeigten, daß die Peakhöhe, d.h. die maximale Wärmeleistung linear abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist, währenddessen die Peakfläche bzw. die Gesamtwärme nahezu unabhängig davon ist. Daraus wurde geschlußfolgert, daß der konvektive Anteil des Wärmeaustauschs zwischen Rezeptorschicht und Umgebung klein ist im Vergleich zum Gesamtwärmeaustausch und somit der Bezug auf elektrisch bestimmte Transducerempfindlichkeiten akzeptabel ist.

Je nach Art des Rezeptors und des Analyten haben sich erhebliche Unterschiede im Zeitverlauf der Signale gezeigt. Um diese unterschiedliche Dynamik der Signale diskutieren zu können, wurden die abklingenden Bereiche der Signale modelliert und entsprechende Parameter (Zeitkonstanten) gewonnen. Wie bereits festgestellt (siehe Kap. 3.1.4.), wird der Signalverlauf aufgrund der kleinen Zeitkonstanten des Transducers und der schnellen Konzentrationssprünge maßgeblich durch die Dynamik der Sensorreaktion bestimmt.

Als Werkzeug für die mathematische Analyse der Abklingkurven wurde das Programmsystem MATLAB (The MathWorks Inc., USA) mit den Funktionen der IDCON-Toolbox genutzt. Als Modellfunktion für die Zeitabhängigkeit der Wärmeleistung hat sich in allen Fällen Gl. 18 mit den Zeitkonstanten τ_i und den Parametern A_i als brauchbar erwiesen. Im allgemeinen reichten zwei Glieder der Gleichung für eine hervorragende Modellanpassung aus. Lediglich bei sehr langsamen Sensorreaktio-

nen mußten drei Zeitkonstanten für die Modellierung herangezogen werden. Eine Diskussion des Modellansatzes erfolgt in Kap.4.

$$\dot{q} = \sum A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (18)$$

Obwohl die Eigenzeitkonstante des Transducers vergleichsweise klein ist, wurde vor der Modellierung eine dynamische Korrektur der Transducerzeitkonstante mittels Inversfilterung durchgeführt.

3. 2. Aufbau der gravimetrischen Apparatur

Um Informationen über die Beladung der Clathratbildner in Abhängigkeit von der Analytkonzentration zu erhalten, wurden Messungen an einer in [III-5] vorgestellten gravimetrischen Apparatur durchgeführt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3-7 dargestellt.

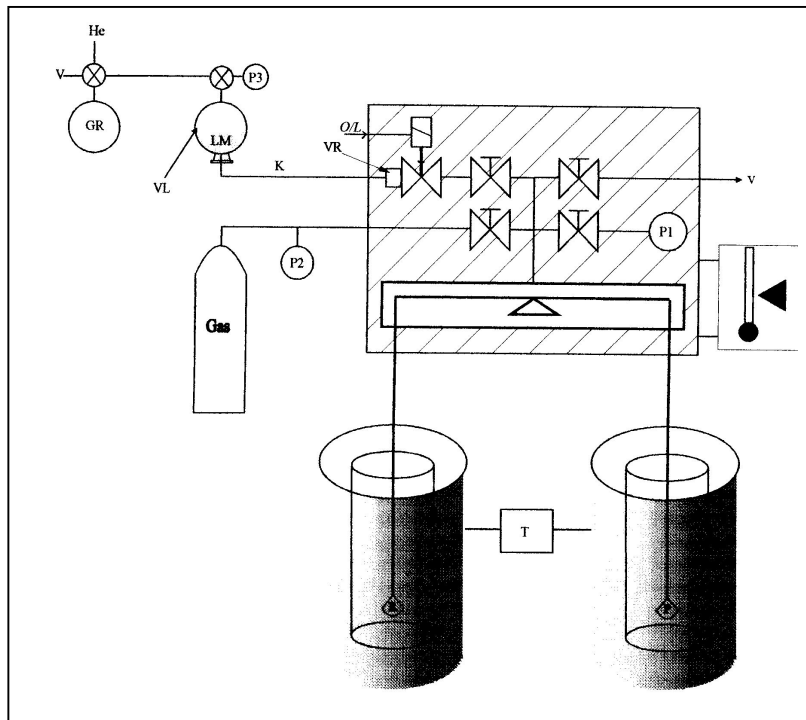


Abb.3-7:

Aufbau der gravimetrischen Apparatur

T - Thermostat für Probe und Referenz

VL - Vorrat für flüssiges Lösungsmittel (Gas)

K - Kapillare

VR - Verdampfer für Lösungsmittel

O/L - Dosier-Magnetventil für Lösungsmitteldampf

P1, P2, P3 – Drucksensoren

V - Anschluß Vakuumpumpe

Kernstück der Apparatur ist eine Sartorius Supermicrowaage S3D-P als Zwillingsssystem, die um eine Thermostatierung, Druckmessung, eine Temperaturregelung sowie um eine Gasdosierung erweitert wurde. Die Wägung erfolgt auf der Basis der elektromagnetischen Kraftkompensation. Zur Durchführung von konzentrationsabhängigen Einschlußexperimenten wurde die pulverförmige Probe in den dafür vor-

gesehenen Probentiegel eingewogen. Der Probenraum wurde evakuiert und auf ca. 50°C thermostatisiert, um Kondensation von Lösungsmitteldämpfen zu verhindern. Der Lösungsmitteldampf wurde aus dem Vorratsgefäß VL geliefert, das ebenfalls je nach Dampfdruck des Lösungsmittels bis zu einem bestimmten Druck evakuiert werden konnte. Das flüssige Lösungsmittel gelangte über eine Kapillare K in den thermostatierten Verdampfer VR im Wägeraum und kann dort verdampfen. Die Gasdosierung erfolgte über Magnetventile O/L, über deren Öffnungsdauer der Partialdruck des Lösungsmittels reguliert werden konnte. Zur Druckmessung über der Probe wurde ein Druckaufnehmer der Firma MKS-Instruments verwendet. Aufgezeichnet wurde die Beladung in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Lösungsmittelpartialdruckes über der Probe.

3. 3. Chemikalien

Für die Untersuchungen mit Polymeren als Rezeptoren wurden folgende Testsubstanzen ausgewählt:

Ethylzellulose (EZ),

Polyetherurethan (PU)

Dimethylpolysiloxan (DMPS).

Die Polymere wurden in Methylenchlorid gelöst auf die Chipoberfläche gebracht.

Die als Rezeptoren zu untersuchenden Clathratbildner wurden im Institut für Organische Chemie der Bergakademie Freiberg von der Arbeitsgruppe Prof. Weber synthetisiert. Ausgewählt wurden:

Wirt **1**: 9,9'-(Biphenyl-2,2'-diyl)bis(fluoren-9-ol)

Wirt **2**: 9,9'-(2,2'-Binaphtyl-3,3'-diyl)bis(fluoren-9-ol)

Wirt **3**: 4,4'-(Fluoren-9,9-diyl)diphenol

Wirt **4**: Di-(2,7'-t-butyl)-9,9'(biphenyl-4,4'-diyl-diethinyl)bis(fluoren-9-ol)

Wirt **5**: 2•,2• [1,2-Phenylendi(ethin-2,1-diyl)]bis(1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2•-ol)

Wirt **6**: 1,8-Di(1-adamantyl)-octa-1,3,5,7-tetraen

Nähere Erläuterungen zu diesen Verbindungen erfolgten in Kap. 2.2.

Alle verwendeten Lösungsmittel (Merck KGaA, Darmstadt) waren analysenrein und wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die als Inertgas verwendete synthetische Luft wurde von Air Liquid GmbH, Düsseldorf bezogen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4. 1. Untersuchungen an Polymerschichten

Um die Eignung der Sensoranordnung und damit die potentiellen Möglichkeiten eines thermochemischen Sensors zu prüfen, wurden in einem ersten Schritt Polymere als Rezeptormaterialien verwendet. Polymere haben sich bereits als Rezeptormaterialien für die Detektion von VOC in Kombination mit anderen Transducer-Prinzipien (z.B. QMBs) bewährt und die Wechselwirkungen von Polymeren und Lösungsmitteldämpfen sind ausführlich untersucht worden ^[IV-1, IV-2, 3] (s. Kap. 2.1.3.). Als Testsubstanzen für die Untersuchungen wurden Ethylzellulose (EZ), Polyetherurethan (PU) und Dimethylpolysiloxan (DMPS) ausgewählt.

Bei allen untersuchten Polymer-Analytkombinationen lieferten die Konzentrations-sprünge umkehrbare und gut reproduzierbare Signale mit einer mittleren Streuung von 2 % im bearbeiteten Analyt-Konzentrationsbereich bis ca. 2000 ppm. Die ermittelten Zeitkonstanten liegen unter 1 s. Als Beispiel ist in Abb. 4-1 das Sensorsignal für einen Sorptions-Desorptions-Zyklus von Ethanol (1300 ppm) an Ethylzellulose bei einer Akkumulationsrate von $n_{\text{akku}} = 50$ dargestellt.

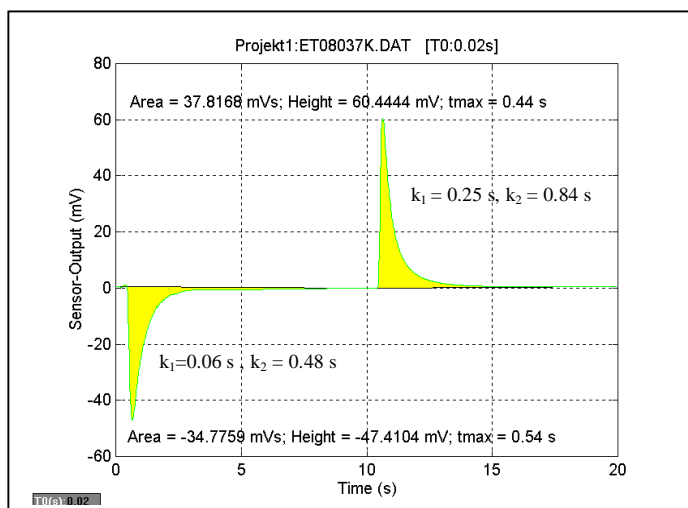


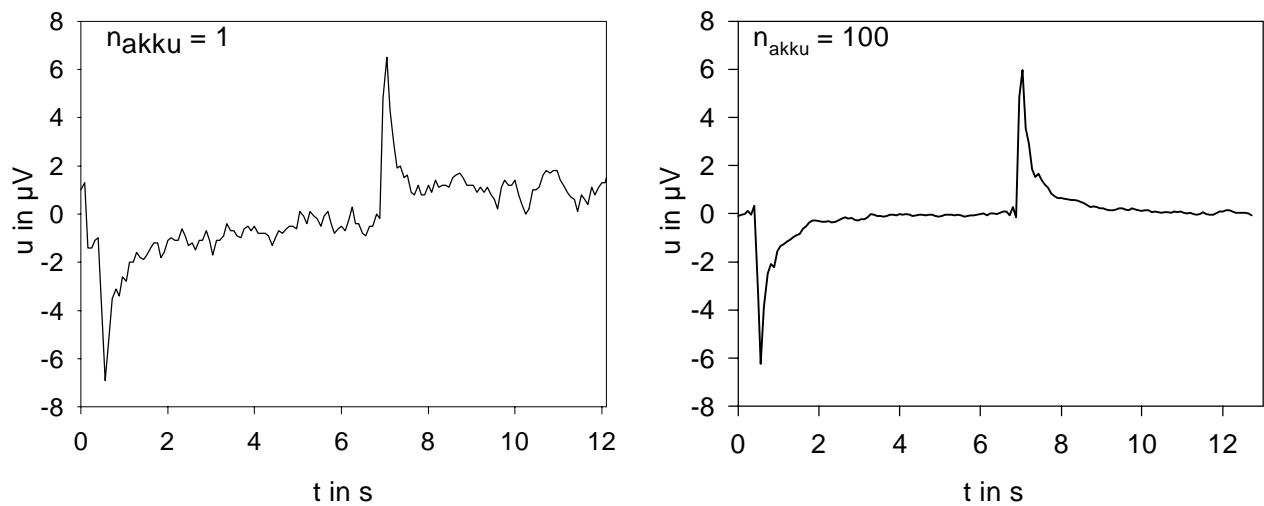
Abb.4-1:
Sensorsignale für eine Beschichtung aus Ethylzellulose und dem Analyten Ethanol, $c = 1300 \text{ ppm}$, $n_{\text{akku}} = 50$

Vergleicht man die detektierten Wärmeleistungssignale mit Ergebnissen von Untersuchungen an polymerbeschichteten thermochemischen Sensoren, die in [IV-8] von Schierbaum u.a. vorgestellt wurden, so zeigt sich, daß bei vergleichbaren Rezeptor-

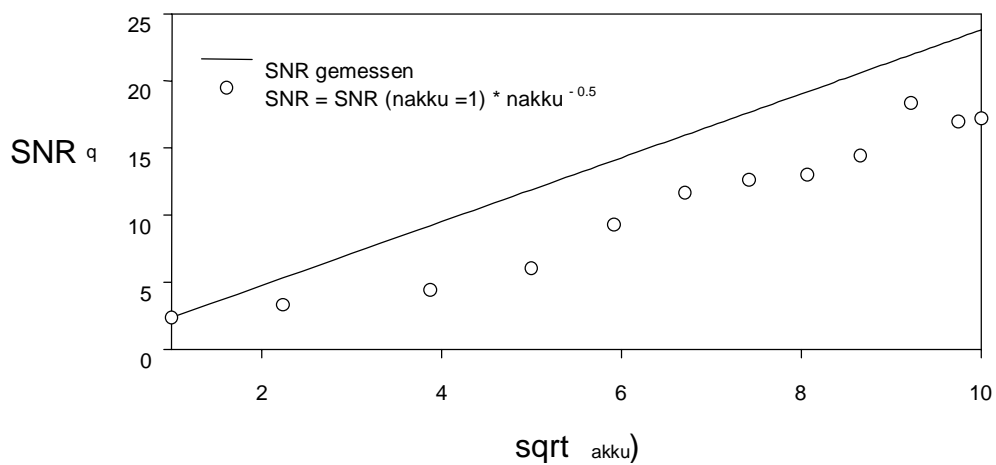
schichtdicken und Analytkonzentration sowohl die Zeitkonstanten der Abklingkurve als auch die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Wärmeleistung der dort beschriebenen Signale etwa um einen Faktor 10 höher als die zeitlichen Parameter oben gezeigter Signale. Als Wärmeleistungstransducer wurden von Schierbaum Cu/CuNi Thermosäulen verwendet, die in dünne Kaptonfolien integriert sind. Grund für das unterschiedliche dynamische Verhalten der beiden Anordnungen ist offensichtlich die hohe Eigenzeitkonstante des in [IV-8] verwendeten Wärmeleistungstransducers von 25 s und das relativ hohe Probenraumvolumen über der Rezeptorschicht ^[IV-25].

Wie im Kapitel 3.1.5. beschrieben, wurden die Signale akkumuliert, um das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) zu verbessern. Die experimentell erreichte Verbesserung der Auflösung durch Vergrößerung der Akkumulationsrate (n_{akku}) ist für das Beispiel Ethanol und das Polymer DMPS in Abbildung 4-2a anhand des Vergleichs zwischen einer unakkumulierten Meßkurve und einer Meßkurve nach 100 Akkumulationsschritten dargestellt. (Dabei wurden die Werte der akkumulierte Kurve auf $n_{\text{akku}} = 1$ normiert).

Abbildung 4-2b zeigt den Anstieg des Signal-Rausch-Verhältnisses mit wachsender Akkumulationsrate. Es ist zu sehen, daß das Signal-Rausch-Verhältnis von 2.5 bei $n_{\text{akku}} = 1$ auf 17 bei $n_{\text{akku}} = 100$ ansteigt. Der Anstieg des Signal-Rausch-Verhältnisses liegt nur wenig unter dem berechneten Anstieg für ideale Bedingungen (weißes, zeitstabiles Rauschen), bei denen das Signal-Rausch-Verhältnis mit der Wurzel aus n_{akku} ansteigt. Unter realen Bedingungen treten neben dem statistischen, zeitstabilen Rauschen Langzeiteffekte wie z.B. Drift auf. Die Auflösung der Wärme σ_q läßt sich durch Akkumulation bei diesem Beispiel um Faktor 11 von 0.45 μJ auf 0.062 μJ verbessern, ebenso die Auflösung der Wärmeleistung $\sigma_{\dot{q}}$ von 0.27 auf 0.038 μW .

**Abb. 4-2a:**

Wärmeleistungssignale für die Schicht DMPS ($m = 150 \mu\text{g}$) und Ethanoldampf ($c = 625 \text{ ppm}$) für $n_{\text{akku}} = 1$ und $n_{\text{akku}} = 100$

**Abb.4-2b:**

Signal-Rausch-Verhältnis SNR in Abhängigkeit von der Akkumulationsrate n_{akku}

Peakflächen und Peakhöhen bzw. Wärme und maximale Wärmeleistung sind linear von der Analytkonzentration abhängig, wie in Abbildung 4-3 beispielhaft für die Schicht DMPS und den Analyten Ethanol gezeigt ist. Die Anstiege ergeben die Sensor-Empfindlichkeiten entsprechend Gl.4.

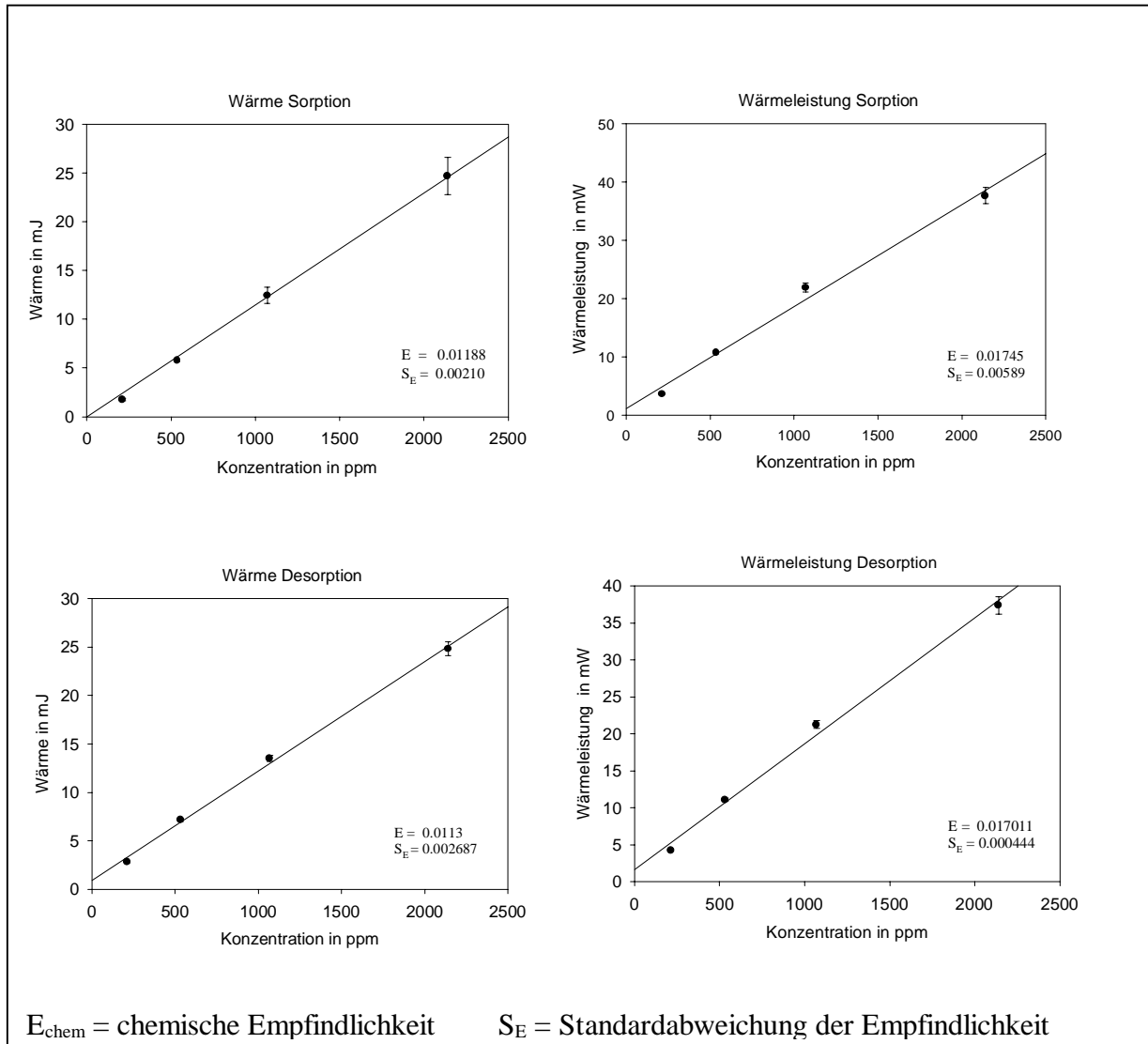


Abb.4-3:

Abhängigkeit der Sensorsignale von der Analytkonzentration: Schicht: EZ, Analyt: Toluol, $n_{\text{akku}} = 50$

Besonders interessant im Hinblick auf Mustererkennung sind die Empfindlichkeitsunterschiede der Rezeptoren gegenüber verschiedenen Analyten. Abbildung 4-4 zeigt die Empfindlichkeiten für vier ausgewählte VOC.

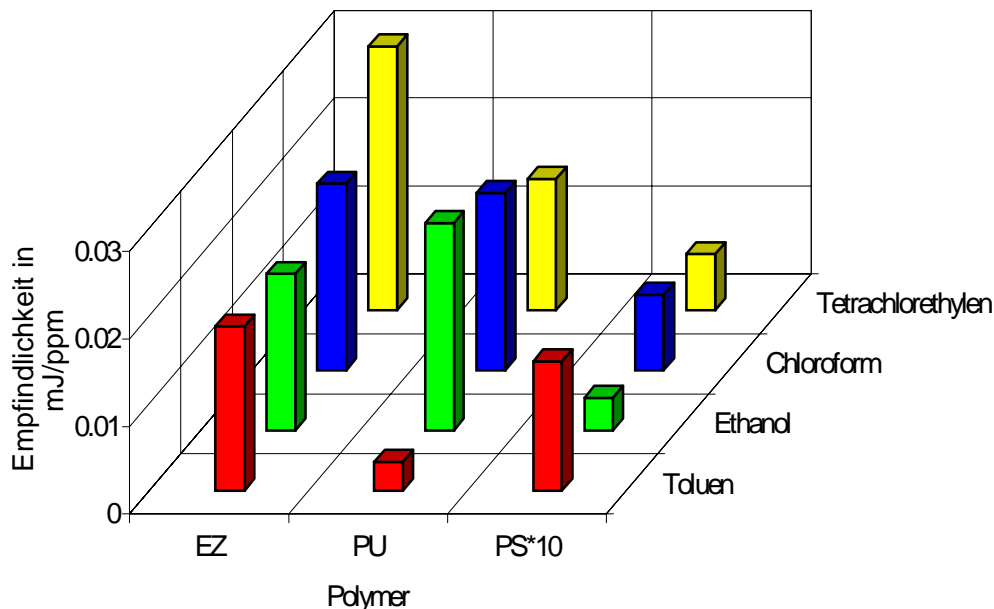


Abb.4-4:

Empfindlichkeitsunterschiede ausgewählter Analyten und Polymere

Die deutlich unterschiedlichen Empfindlichkeitsrelationen lassen eine gute Unterscheidbarkeit der Analyten durch Signalmusteranalyse erwarten.

Die durchgeführten Untersuchungen haben somit gezeigt, daß bei Verwendung geeigneter Rezeptormaterialien leistungsfähige thermochemische Sensoren mit diskontinuierlicher Reaktionsführung realisierbar sein sollten. Polymere haben sich vor allem als geeignete Rezeptormaterialien erwiesen, weil die schnelle Sensorreaktion kleine Werte für die Modulationsperioden erlaubt.

Unterdessen wurden aufbauend auf den vorliegenden Ergebnissen erste, praktisch einsetzbare technische Lösungen für thermochemische Sensoren mit polymerbeschichteten Thermosäulen-Chips entwickelt. So konnten acht unterschiedlich beschichtete Thermosäulen zu einem Array zusammengefaßt und in einem kompakten Modul integriert werden, der sowohl als Teil einer elektronischen Nase im Zusammenspiel mit anderen Modulen als auch separat in einem Schadstoffmeßgerät ver-

wendet wird ^[IV-4]. Bei Optimierung der Akkumulationsrate unter Berücksichtigung vertretbarer Meßzeiten gelingt es, mit dem kalorimetrischen Sensormodul Auflösungen unter 5 ppm Analytkonzentration zu erreichen ^[IV-5].

4. 2. Untersuchungen an Clathratbildnern

4. 2. 1. Charakterisierung der Rezeptorschichten

Die für die Untersuchungen ausgewählten Clathratbildner, nachfolgend als Wirte **1-6** bezeichnet (s. Kap.2.2.2), wurden gelöst, sukzessive auf die aktive Stelle des Siliziumchips getropft, abgedampft und im Trockenschrank bei 130°C von eingeschlossenem Lösungsmittel befreit. Dabei wurden Lösungsmittel verwendet, die von den Wirten zu Clathraten eingeschlossen werden und solche, die mit den Wirten keine Clathrate bilden.

Um zu überprüfen, welche Art von Phase der Wirt-Gast-Kombination (Kap. 2.2.4) nach der thermischen Zersetzung vorliegt, wurden Röntgpulverdiffraktogramme von den auskristallisierten Schichten vor und nach der Zersetzung sowie vom unbehandelten Wirt erstellt. Beispielhaft sei das für die Kombinationen Wirt **3**-Ethanol (Clathratbildung, Abb. 4-5) und Wirt **3**-Chloroform (keine Clathratbildung, Abb.4-6) dargestellt. Es ist zu sehen, daß bei Verwendung eines clathratbildenden Lösungsmittels nach dessen Abdampfen erwartungsgemäß ein Clathrat vorliegt (Abb.4-5c), dessen Kristallstruktur sich deutlich von der des unbehandelten Wirtes (\bullet -Phase, Abb.4-5a) unterscheidet. Nach der thermischen Zersetzung entsteht wieder die Struktur der α -Phase des unbehandelten Wirtes (Abb.4-5b). Löst man den Wirt dagegen in einem Lösungsmittel, das nicht eingeschlossen wird, entstehen nach Abdampfen und thermischer Behandlung Strukturen, deren Diffraktogramme sich nicht von dem des unbehandelten Wirtes (\bullet -Phase) unterscheiden (Abb.4-6). Damit konnte gezeigt werden, daß es sich bei den verwendeten Rezeptorschichten in jedem Fall um die α -Phasen der Wirte handelt.

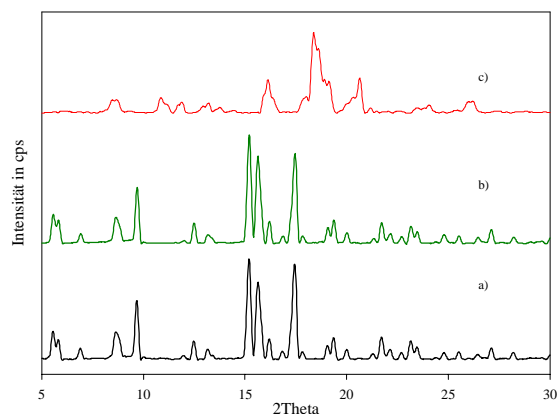


Abb.4-5:
 Röntgenpulverdiffraktogramme von
 Wirt **3**-Ethanol
 a) unbehandelter Wirt
 b) nach thermischer Zersetzung von c)
 c) nach Lösen in Ethanol und Abdampfen des Lösungsmittels

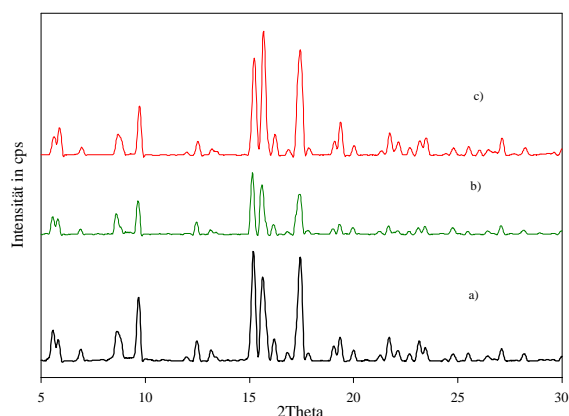


Abb.4-6:
 Röntgenpulverdiffraktogramme von
 Wirt **3**-Chloroform
 a) unbehandelter Wirt
 b) nach thermischer Zersetzung von c)
 c) nach Lösen in Ethanol und Abdampfen des Lösungsmittels

Die Abbn. 4-9 und 4-10 vermitteln einen Eindruck von der Morphologie der präparierten Schichten. Besonders interessant ist dabei ein Vergleich der Morphologie der Schichten vor und nach deren thermischer Behandlung. In Abb. 4-7 sind die Aceton-Clathratkristalle des Wirtes **1** gut zu erkennen. Infolge der thermischen Behandlung entstehen geometrische Strukturen, deren Habitus dem der Clathratkristalle entspricht (Abb. 4-9). Offenbar handelt es sich dabei um Kristallaggregate, die durch relativ dicht gepackte Kristalle des Wirtes gebildet werden. Weiterhin ist zu erkennen, daß die Größe und Packungsdichte dieser Kristallaggregate von der Art des Wirtes abhängen. So bildet Wirt **2** entsprechend der Form seiner Acetonclathrate dünne, nadelförmige Kristallaggregate (Abb. 4-10), die in der Schicht wesentlich dichter gepackt sind als die des Wirtes **1**.

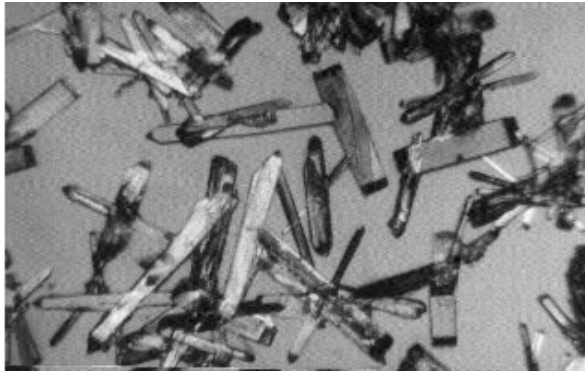


Abb.4-7:
Kristalle des Acetonclathrates Wirt 1
Vergrößerung 1:200

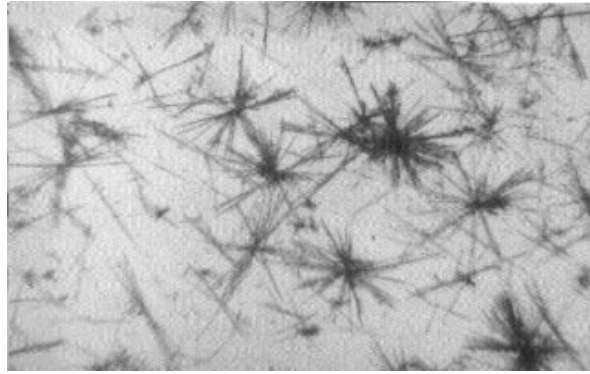


Abb.4-8:
Kristalle des Acetonclathrates Wirt 1
Vergrößerung 1:200



Abb.4-9:
Kristalle Wirt 1 nach der thermischen
Zersetzung des Acetonclathrates,
Vergrößerung 1: 200

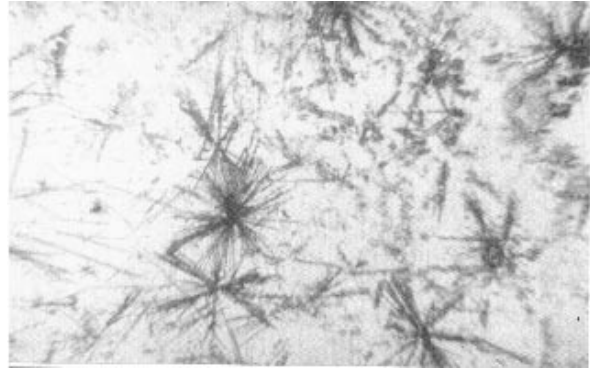


Abb.4-10:
Kristalle Wirt 2 nach der thermischen
Zersetzung des Acetonclathrates,
Vergrößerung 1:2 00

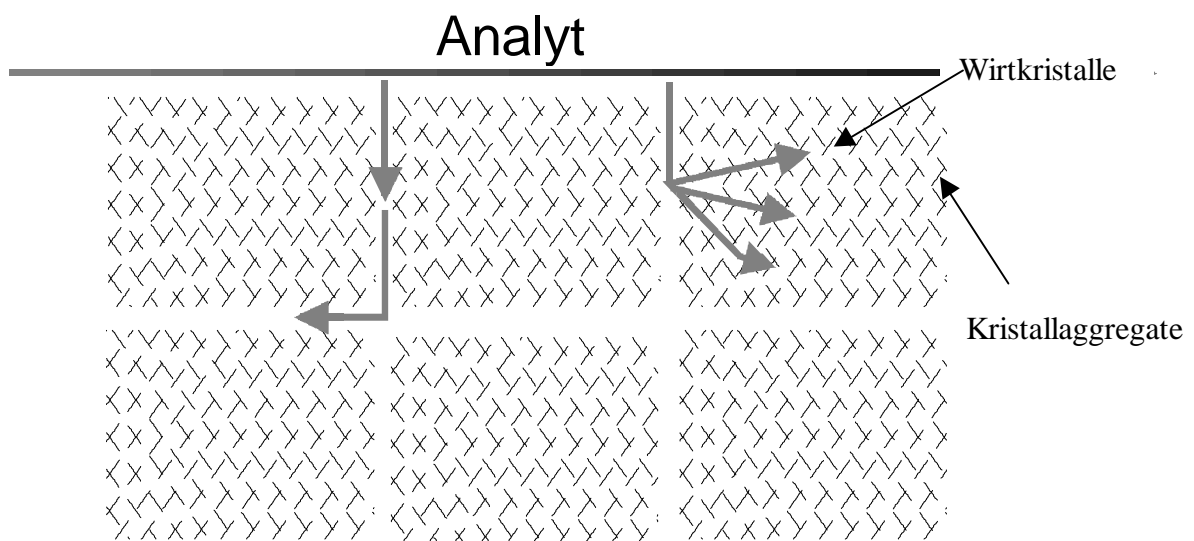
Die unterschiedliche Morphologie der Schichten geht einher mit deutlichen Unterschieden in den spezifischen Oberflächen und spezifischen Porenvolumina. Diese Größen (s. Tab. 4-A) wurden für die diskutierten Schichten mittels BET-Methode an einer BET-Apparatur (DEN-AR-mat 1000, Ströhlein-Instruments) gemessen. Demnach hat eine aus den dichtgepackten, nadelförmigen Kristallaggregaten des Wirtes 2 gebildete Schicht eine wesentlich größere spezifische Oberfläche, ein wesentlich größeres spezifisches Porenvolumen und eine höhere spezifische Porenoberfläche als eine Wirt 1 – Schicht.

	W1 (aus Aceton kristallisiert, bei 110°C getrocknet)	W2 (aus Aceton kristallisiert, bei 110°C getrocknet)
spezifische Oberfläche	ca. 10 m ² /g	23 m ² /g
spez.Porenvolumen	20-30 mm ³ /g	66 mm ³ /g
spez. Porenoberfläche	10-15 m ² /g	29 m ² /g

Tabelle 4-A:

Spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen und spezifische Porenoberfläche von Rezeptorschichten der Wirte 1 und 2 aus Aceton umkristallisiert

Die Morphologie der Schichten lässt sich stark schematisiert entsprechend Abb. 4-11 darstellen

**Abb.4-11:**

Stark schematisierte Darstellung der Kristallmorphologie einer Rezeptorschicht aus Clathratbildnern

Der Transport an die äußere Oberfläche der Schicht erfolgt durch erzwungene Konvektion. Die Analytmoleküle können in die Schicht eindringen, indem sie zuerst durch die Kanäle diffundieren, die von den Kristallaggregat-Zwischenräumen gebil-

det werden. Weiterhin ist vorstellbar, daß die Analytmoleküle in die Kristallaggregate eindiffundieren, da bei der thermischen Zersetzung der Clathratkristalle durch das Entweichen des Gases Kanäle entstanden sein müssen. Als mögliche Arten der Wechselwirkungen zwischen Analyt und Wirt können somit Adsorption an der Schichtoberfläche, den Kristallaggregat-Oberflächen und den Wirtkristalloberflächen innerhalb der Kristallaggregate sowie Clathratbildung in Betracht gezogen werden.

4. 2. 2. Ergebnisse der am Sensormeßplatz durchgeführten thermischen Messungen mit Clathratbildnern

4. 2 .2. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Signalparameter

Entsprechend der in Kap.3 dargestellten Vorgehensweise wurden für die untersuchten Wirte und Analyten die bei Sorption und Desorption auftretenden Sensorsignale im Konzentrationsbereich der Analyten von ca. 200 bis 1500 ppm bei einer Akkumulationszahl von $n_{\text{akku}} = 25$ gemessen. In Abb. 4-12 sind die korrigierten Kurven für die Kombination Wirt **2** – Aceton beispielhaft für verschiedene Analytkonzentrationen dargestellt. Es konnten in allen untersuchten Fällen Sorptions- und Desorptionspeaks mit gleichen Flächen detektiert werden. Die durch die Konzentrationssprünge initiierten Prozesse sind demnach umkehrbar.

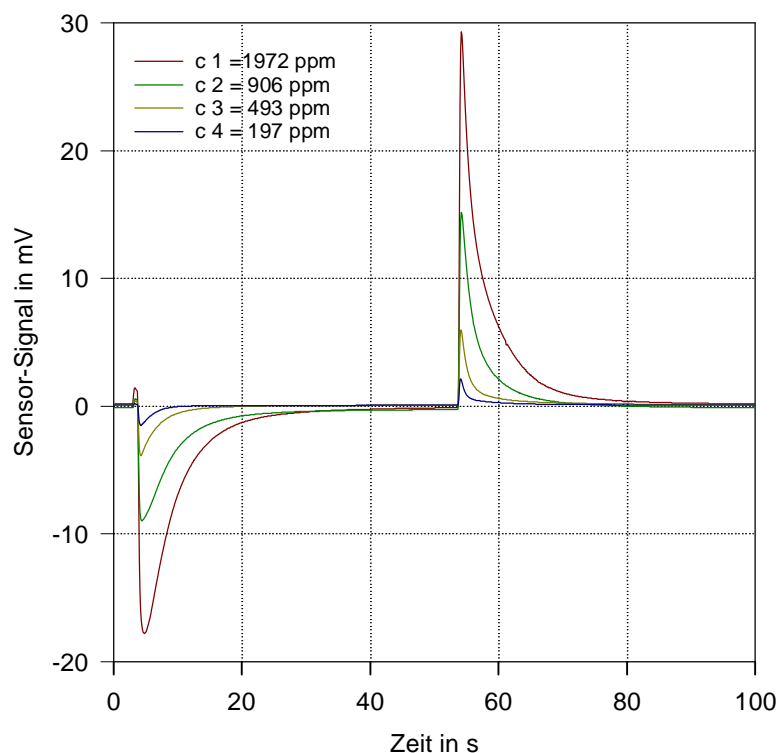


Abb.4-12: Sensorsignale beim Überströmen von Acetondampf unterschiedlicher Konzentration über eine Rezeptorschicht des Wirtes **2**

Bei allen untersuchten Wirt-Analyt-Kombinationen ergaben sich lineare Zusammenhänge zwischen Analytkonzentration und den Parametern Peakfläche bzw. Wärme und Peakhöhe bzw. maximale Wärmeleistung im angegebenen Konzentrationsbereich. Durch Berechnung der Anstiege wurden die chemischen Empfindlichkeiten bestimmt. (Im folgenden wird die chemische Empfindlichkeit nur als Empfindlichkeit bezeichnet). Abbildung 4-13 zeigt den Zusammenhang zwischen der Konzentration des Analyten und den Peakparametern bzw. Wärme und Wärmeleistung für Wirt **1** und Acetondampf.

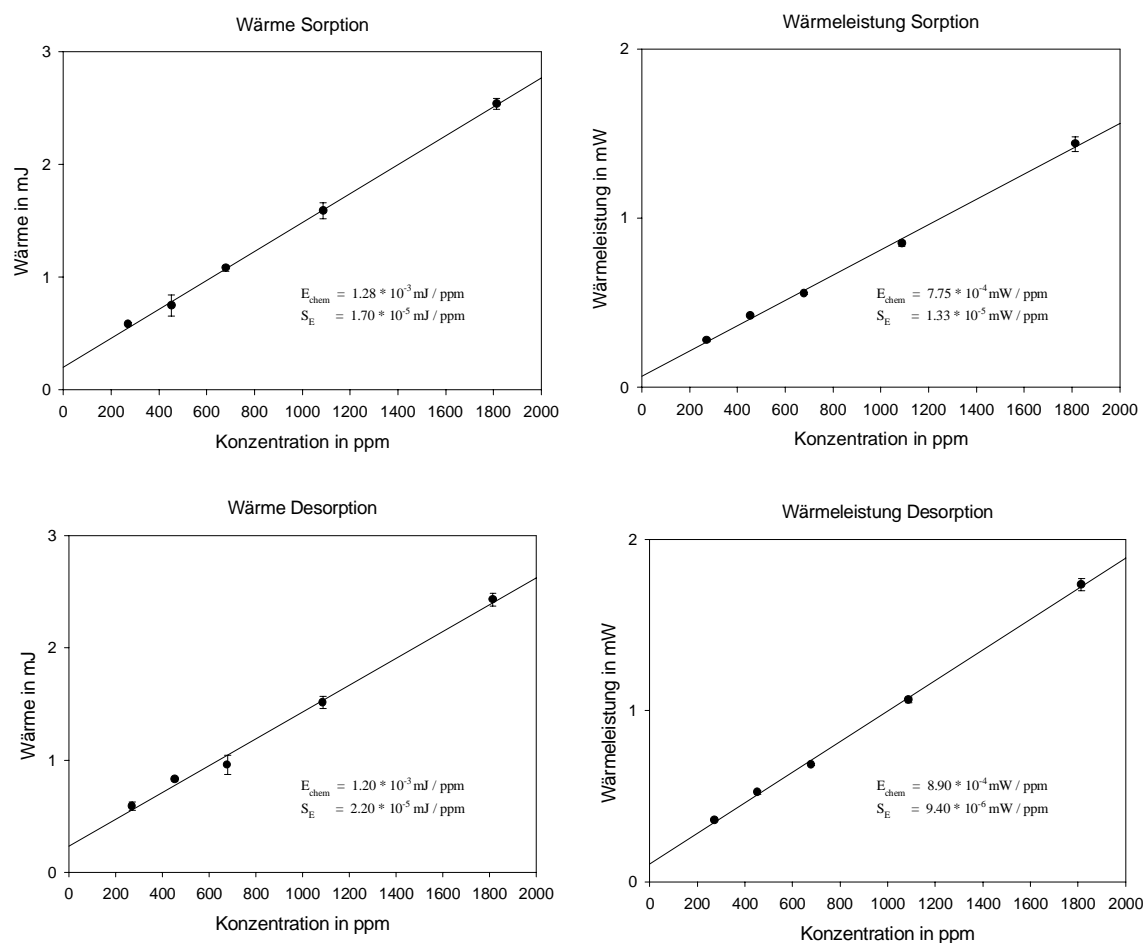


Abb.4-13:

*Abhängigkeit der Signalparameter Fläche und Höhe von der Analytkonzentration
Wirt **1** und Acetondampf*

E_{chem} = chemische Empfindlichkeit

S_E = Streuung der Empfindlichkeit

Weiterhin wurde untersucht, inwieweit die Zeitkonstanten konzentrationsabhängig sind. Eine befriedigende Genauigkeit bei der Berechnung der Zeitkonstanten erhält man dabei aber nur bei ausreichend großem Signal-Rausch-Verhältnis des Signals. Deshalb konnten die Zeitkonstanten zum Teil nur für einen engen Konzentrationsbereich gewonnen werden. Es zeigt sich, daß die Zeitkonstanten bei allen untersuchten Wirten außer Wirt **1** nicht von der Konzentration abhängig sind. Als Beispiel sei dies für den Wirt **6** und den Analyten Aceton in Abbildung 4-14 dargestellt. Eine Konzentrationsunabhängigkeit der Zeitkonstanten weist darauf hin, daß die Dynamik des Prozesses durch einen linearen Prozeß, z.B. durch Diffusion, bestimmt wird.

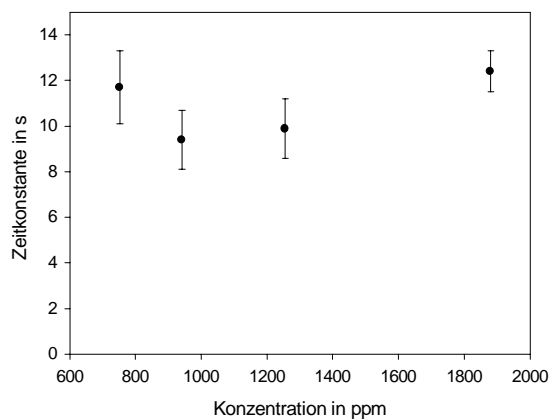


Abb.4-14:
*Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Analytkonzentration für Wirt **6** und Acetondampf*

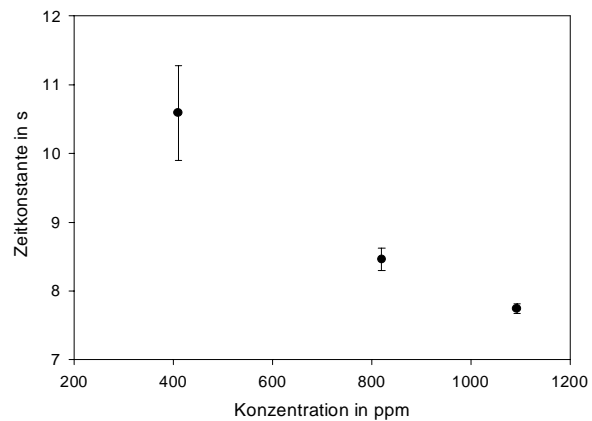


Abb.4-15:
*Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Analytkonzentration für Wirt **1** und Cyclohexanondampf*

Eine Ausnahme bildet Wirt **1**. Für Rezeptorschichten dieses Wirtes wurde eine Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Analytkonzentration festgestellt, wie in Abbildung 4-15 für den Analyten Cyclohexan zu sehen ist.

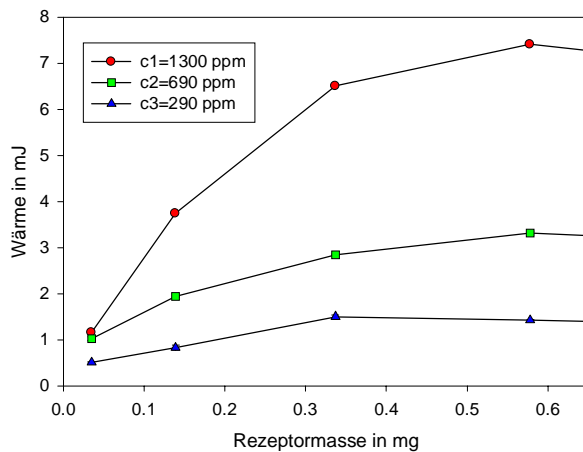
4. 2. 2. 2. Abhängigkeit der Signalparameter von der Rezeptor schichtdicke

Für ausgewählte Wirt-Analyt-Kombinationen wurde die Abhängigkeit der Signalparameter von der Masse der Rezeptorschichten bei konstanter Analytkonzentration bestimmt. Da die Größe der Schichtflächen gut reproduziert werden konnte, lassen sich damit Aussagen über die Abhängigkeit der Signalparameter von der Schichtdicke gewinnen. Die Schichtmasse wurde durch Zutropfen des gelösten Wirtes auf die jeweils vorhergehende Schicht schrittweise erhöht.

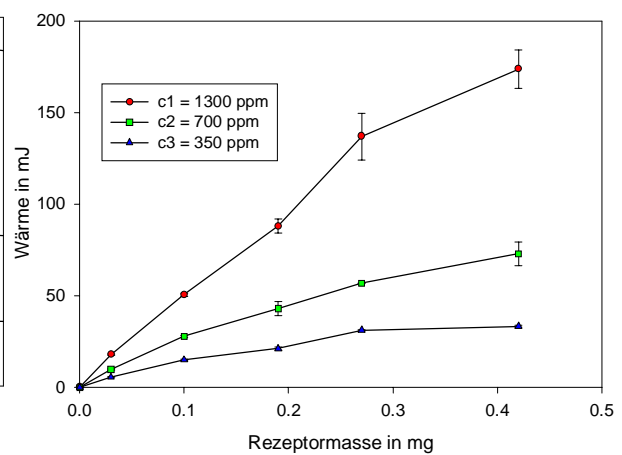
Abb. 4-16a zeigt den Verlauf der Sorptionswärme in Abhängigkeit von der Rezeptormasse für die Kombination Wirt **1**-Aceton bei drei Konzentrationen und Abb. 4-16b die aus denselben Meßkurven bestimmten Zeitkonstanten für eine der Konzentrationen. In Abb. 4-17a und 4-17b sind die entsprechenden Zusammenhänge für die Kombination Wirt **2**-Aceton dargestellt.

Die Sorptionswärmen steigen bei allen untersuchten Wirten kontinuierlich mit der Rezeptor-masse an. Der Verlauf ist in der Regel im Bereich bis ca. 0.6 mg linear, gemessen an der Streuung der Daten, außer bei Wirt **1**, bei dem sich ein deutlich gekrümmter Verlauf ergibt. Linearität sollte erwartet werden, wenn die gesamte Schicht gleichmäßig vom Analyten durchdrungen wird und die Morphologie der Schicht sich bei der schrittweisen Beschichtung nicht verändert. Bei Wirt **1** liegt möglicherweise eine derartige Änderung der Morphologie vor.

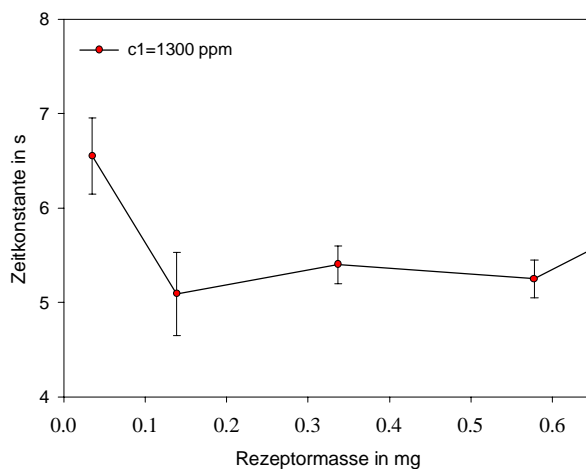
Der Verlauf der Zeitkonstanten mit der Rezeptormasse hängt ebenfalls von der Art des Wirtes ab. Bei Wirt **1** ist die relative Änderung der Zeitkonstanten mit der Rezeptormasse gering im Vergleich zu den Schichten mit Wirt **2**, bei denen ein signifikanter Anstieg der Zeitkonstanten mit der Schichtmasse zu verzeichnen ist. Der Grad der Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Schichtmasse kann darüber Aufschluß geben, in welchem Maße der Transport der Analytmoleküle durch die von den Kristallaggregaten gebildeten Zwischenräume und Kanäle zeitbestimmend ist, besonders dann, wenn eine konstante Beschaffenheit dieser Kristallaggregate angenommen wird. Die beim Vergleich der mit den Wirten **1** und **2** gebildeten Schichten gefundenen Unterschiede decken sich mit der oben diskutierten Beobachtung (Kap. 4.2.1.), daß die Schichten mit Wirt **2** deutlich dichter gepackt sind als die mit Wirt **1**.

**Abb.4-16a:**

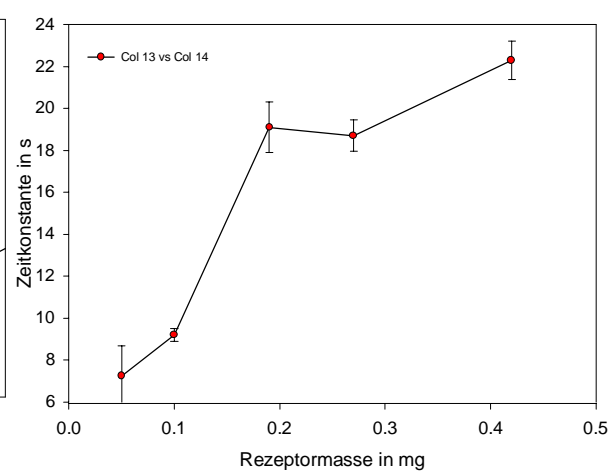
Sorptionswärmen in Abhängigkeit von der Rezeptormasse Wirt 1 und Aceton für $c_1=1300\text{ppm}$

**Abb.4-17a:**

Sorptionswärmen in Abhängigkeit von der Rezeptormasse Wirt 2 und Aceton für $c_1=1300\text{ppm}$

**Abb.4-16b:**

Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Rezeptormasse Wirt 1 und Aceton für $c_1=1300\text{ppm}$

**Abb.4-17b:**

Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Rezeptormasse Wirt 2 und Aceton für $c_1=1300\text{ppm}$

4. 2. 2. 3. Vergleich der Empfindlichkeiten verschiedener Analyten und Rezeptorschichten

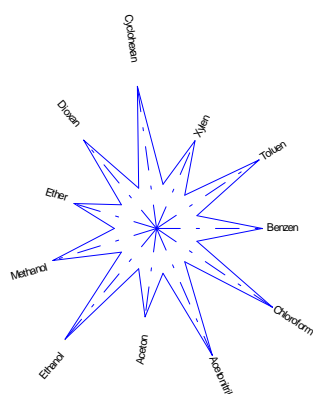
Um die Empfindlichkeiten der Wirte gegenüber unterschiedlichen Analyten vergleichen zu können, wurden die Konzentrationsabhängigkeiten der Signalparameter für einen ausgewählten Satz organischer Lösungsmittel jeweils an ein und derselben Schicht eines Wirts gemessen. Der Vergleich der Empfindlichkeiten für einen Analyten und unterschiedliche Wirte ist wegen der eingeschränkten Reproduzierbarkeit der Beschichtung nur bedingt möglich (siehe auch Kap 2.2.2.5.).

Die Empfindlichkeiten für die untersuchten Wirt-Analyt-Kombinationen sind in Tab. 4-B zusammengestellt. Bei allen Wirten außer Wirt 1 zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen den einzelnen Analyten. Besonders die Unterschiede in den Relationen der Empfindlichkeiten sind interessant, wenn man eine Anwendung der Clathratbildner für Sensorarrays in Betracht zieht. Um diese unterschiedlichen Empfindlichkeitsrelationen deutlicher hervorzuheben, wurden in Abb. 4-18 die Empfindlichkeiten für jeden Wirt in Form eines Star-Plots dargestellt. Die Länge der einzelnen Strahlen eines Plots entspricht dem Betrag der Empfindlichkeit des angegebenen Analyten, wobei die Längen auf den Wert einer Empfindlichkeit normiert sind..

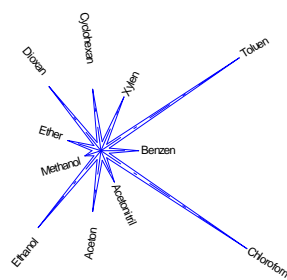
Gegenüberliegende Seite

Abb.4-18:

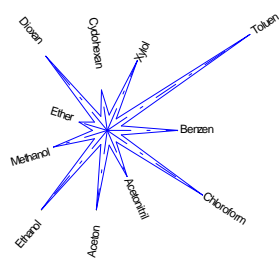
*Empfindlichkeiten der untersuchten Wirte gegenüber ausgewählten Analyten
Die Länge der Strahlen ist proportional dem Betrag der Empfindlichkeit der Sorptionswärme.*



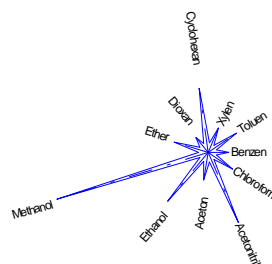
Wirt 1



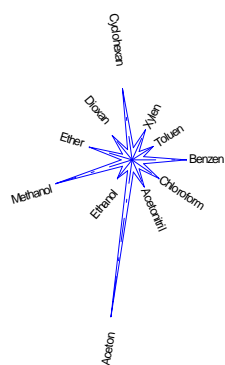
Wirt 2



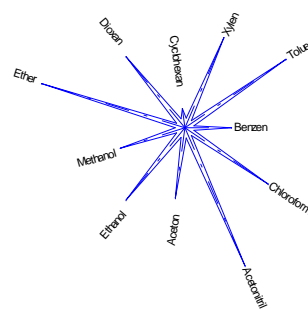
Wirt 3



Wirt 4



Wirt 5



Wirt 6

Analyt	Wirt 1		Wirt 2		Wirt 3	
	Schichtmasse: 0.45 mg		Schichtmasse: 0.4 mg		Schichtmasse: 0.4 mg	
	E in $\mu\text{J/ppm}$	S in %	E in $\mu\text{J/ppm}$	S in %	E in $\mu\text{J/ppm}$	S in %
Benzen	3.29	1.59	17.90	2.47	3.32	2.37
Toluen	3.78	1.52	77.39	5.18	7.96	2.07
Xylol	2.86	1.96	26.38	5.65	3.42	1.89
Cyclohexan	4.25	1.12	28.05	2.17	1.79	4.58
Dioxan	3.47	2.07	37.90	3.18	4.40	2.55
Ether	2.67	0.99	16.58	1.64	1.38	1.80
Methanol	3.36	1.12	8.25	2.20	2.59	4.23
Ethanol	4.34	1.51	45.70	3.52	4.70	4.63
Aceton	2.64	1.05	27.54	2.82	3.57	4.19
Acetonitril	4.13	3.29	15.47	4.15	2.25	4.50
Chloroform	4.27	2.38	81.84	1.36	5.32	2.93
Analyt	Wirt 4		Wirt 5		Wirt 6	
	Schichtmasse: 0.9 mg		Schichtmasse: 0.4 mg		Schichtmasse: 0.3 mg	
	E in $\mu\text{J/ppm}$	S in %	E in $\mu\text{J/ppm}$	S in %	E in $\mu\text{J/ppm}$	S in %
Benzen	4.93	5.25	0.35	6.58	0.25	16.64
Toluen	7.96	1.75	0.16	7.98	0.64	4.04
Xylol	6.04	2.62	0.21	5.39	0.51	4.16
Cyclohexan	14.80	5.39	0.45	4.58	1.00	2.39
Dioxan	4.44	4.43	0.20	7.85	0.48	3.33
Ether	8.45	7.12	0.29	7.38	0.79	3.65
Methanol	37.40	4.01	0.52	4.08	0.36	10.53
Ethanol	14.60	2.49	0.15	9.21	0.48	3.73
Aceton	6.24	2.69	0.98	3.39	0.36	7.78
Acetonitril	17.26	1.80	0.19	10.56	0.77	5.69
Chloroform	6.85	1.28	0.21	5.59	0.53	6.07

Tabellen 4-B:

Empfindlichkeiten E und relative Standardabweichungen S der Sorptionswärme für Schichten der Wirte 1 - 6

Die Gründe für die gefundenen Empfindlichkeitsunterschiede können im Rahmen der Arbeit kaum diskutiert werden, da eine z.B. gravimetrische Bestimmung der Beladungen nicht möglich war (s.Kap 4.3). Somit bleibt unklar, inwieweit die Empfindlichkeiten durch unterschiedliche Stärke der Wirt-Analyt-Wechselwirkungen (enthalpieterminiert) oder durch reine Beladungseffekte (Oberflächenbedarf, sterische Faktoren) bestimmt werden.

Auffällig ist jedoch, daß es in einigen Fällen, z.B. bei Wirt **4**, deutliche Korrelationen zwischen Empfindlichkeiten und Zeitkonstanten gibt (Abb. 4-19a-b). Möglicherweise deuten sich damit unterschiedliche Eindringtiefen der Analyten in die Schichtbestandteile (Kristallaggregate) an.

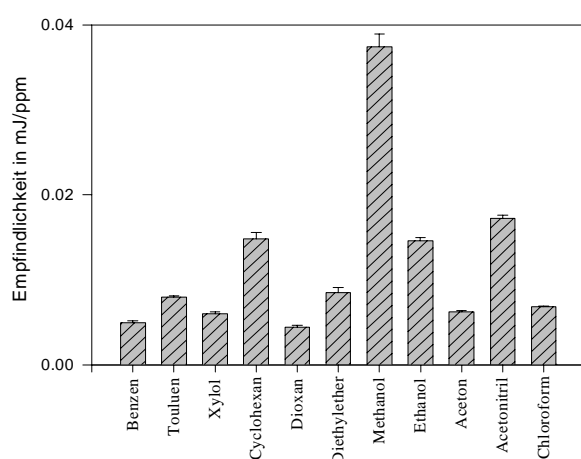


Abb.4-19a:

Empfindlichkeiten für Wirt 4 und ausgewählte Analyten

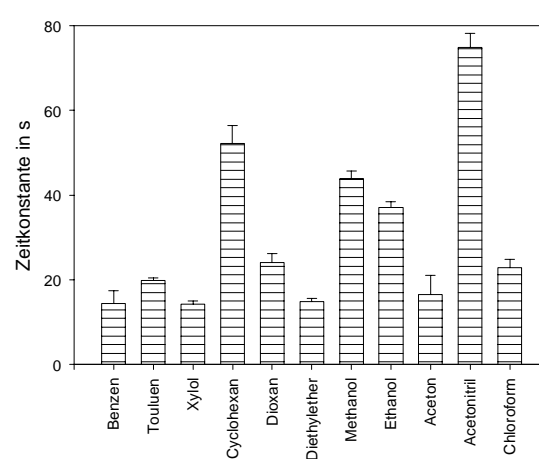


Abb.4-19b:

Zeitkonstanten für Wirt 4 und ausgewählte Analyten

Korrelationen zwischen Empfindlichkeiten und Zeitkonstanten sind ebenfalls zu erkennen, wenn man die Daten für die unterschiedlichen Wirte bei gleichem Analyten und gleichen Schichtmassen vergleicht (Abb. 4-20a-b). Die bei vergleichbaren Schichtmassen ermittelten Empfindlichkeiten der Wirte gegenüber dem gleichen Analyten unterscheiden sich deutlich. Es kann sicherlich angenommen werden, daß sich Empfindlichkeitsunterschiede aus den verschiedenen Werten von spezifischer Oberfläche, spezifischem Porenvolumen und spezifischer Porenoberfläche ergeben (siehe BET-Daten für Wirt **1** und Wirt **2**, Tabelle 4-A). Bei den Fluorenylabkömmlingen (Wirte **1-4**) ist eine Korrelation zwischen Empfindlichkeiten und Zeitkonstanten

offensichtlich. Die wesentlich niedrigere Empfindlichkeit für Wirt **6** bei einer Zeitkonstante, die jedoch vergleichbar mit der von Wirt **4** ist, weist auf einen deutlich anderen Charakter der Wechselwirkungen hin. Das ist verständlich, da im Gegensatz zu den Fluorenylwirten in Wirt **6** keine OH-Gruppe verfügbar ist.

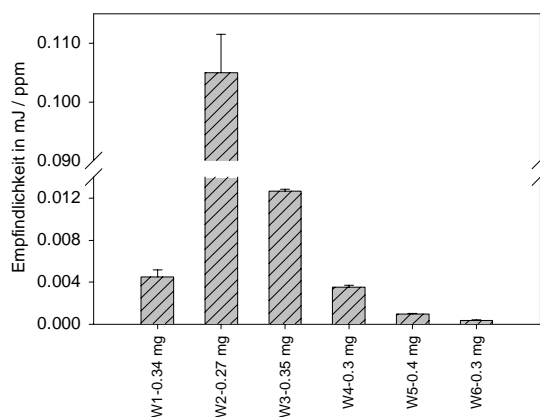


Abb. 4-20a:

Vergleich der Empfindlichkeiten der Sorptionswärme aller untersuchten Wirte gegenüber einem Analyten (Aceton) bei vergleichbaren Rezeptormassen

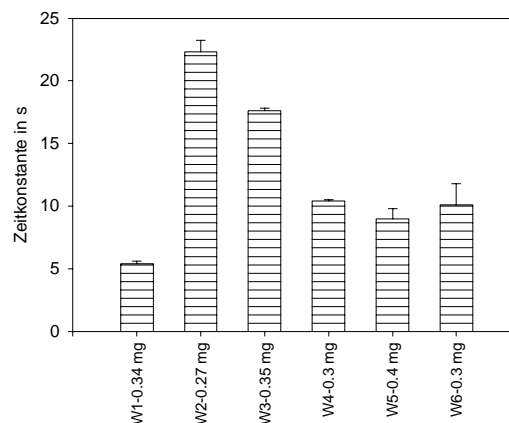


Abb. 4-20b:

Vergleich der Zeitkonstanten der Sorption aller untersuchten Wirte gegenüber einem Analyten (Aceton) gleicher Konzentration bei vergleichbaren Rezeptormassen

4. 2. 2. 4. Sensorempfindlichkeit und Clathratbildungstendenz

Wie bereits in (Kap. 2.3.3.) ausgeführt, sind die verwendeten Wirte in der Lage, Clathrate sowohl beim Auskristallisieren aus der Lösung^[IV-6, IV-7, IV-8, 9. IV-10] als auch in einer gesättigten Gasphase^[IV-11, IV-12, IV-13] zu bilden. Wesentliches Anliegen dieser Untersuchungen bestand deshalb darin, festzustellen, ob sich die Clathratbildung als hochselektive Reaktion auch bei solchen Analytpartialdrücken nutzen läßt, die für sensorische Zwecke relevant sind.

Deshalb wurde überprüft, ob ein Zusammenhang zwischen Selektivitäten und Einschlußverhalten auskristallisierter Clathrate und den am thermochemischen Sensor gefundenen Empfindlichkeiten besteht. Aus den Abbn. 4-21a-b und 4-22a-b, in denen Empfindlichkeiten und Einschlußstöchiometrien für Kombinationen der Wirte **2** und **5** mit verschiedenen Analyten gegenüber gestellt werden, ist zu erkennen, daß

ein solcher Zusammenhang nicht existiert. Es zeigt sich z.B., daß Analyten, die aus Lösung nicht eingeschlossen werden, bei der Reaktion am thermischen Sensor besonders hohe Empfindlichkeiten zeigen. So schließt Wirt **2** z.B. Chloroform und Toluol und Wirt **5** Ethanol, Methanol, Aceton und Acetonitril nicht ein. In allen diesen Fällen sind aber beträchtliche Empfindlichkeiten am thermochemischen Sensor zu verzeichnen. Umgekehrt wurden bei Systemen, die Clathrate mit einer hohen Einschlußstöchiometrie bilden, am Sensor vergleichsweise niedrige Empfindlichkeiten beobachtet (z.B. Wirt **2**-Acetonitril, Wirt **3**-Ether, Wirt **4**-Dioxan und Wirt **5**-Dioxan).

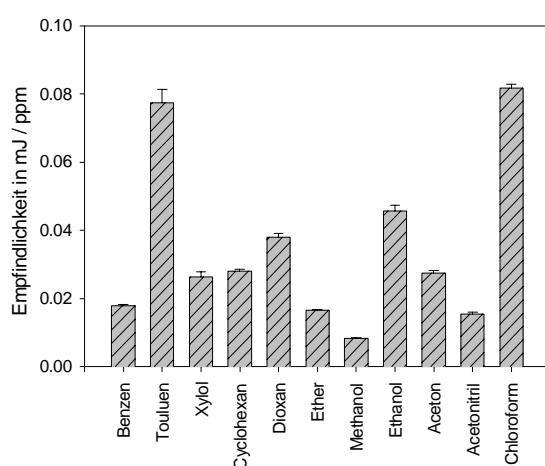


Abb.4-21a:
Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption
ausgewählter Analyten-Wirt **2**

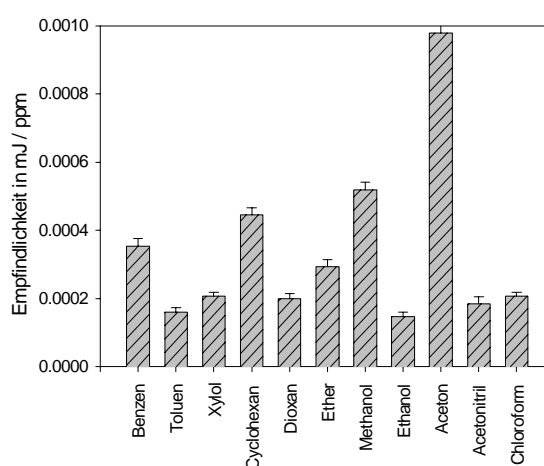


Abb.4-22a:
Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption)
ausgewählter Analyten-Wirt **5**

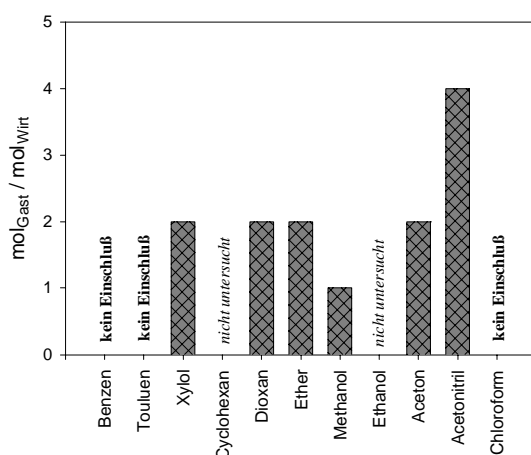


Abb.4-21b:
Einschlußstöchiometrien von auskristallisierten Clathraten des Wirtes **2**
[IV-7]

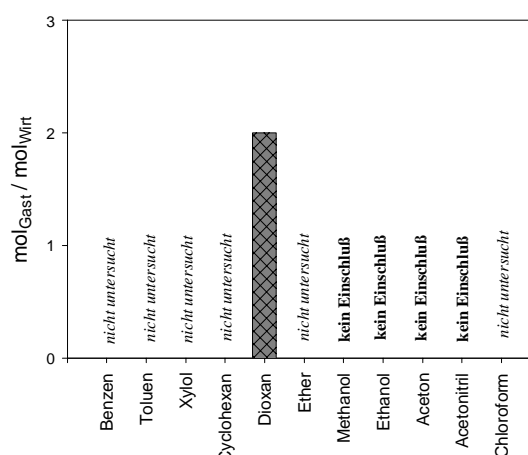


Abb.4-22b:
Einschlußstöchiometrien von auskristallisierten Clathraten des Wirtes **5**
[IV-9]

Der Vergleich von Sensor-Empfindlichkeiten mit den Ergebnissen der Einschlußexperimente aus gesättigter Gasphase führt zu ähnlichen Resultaten. Ein Beispiel liefert Wirt **4**. Dieser Wirt schließt keinen der Analyten Methanol, Ethanol, Aceton und Chloroform aus gesättigter Gasphase ein. Aus Lösung werden Aceton und Acetonitril nicht eingeschlossen. Am thermischen Sensor dagegen wurde für Methanol und Acetonitril die höchste Empfindlichkeit gemessen (Abb. 4-23).

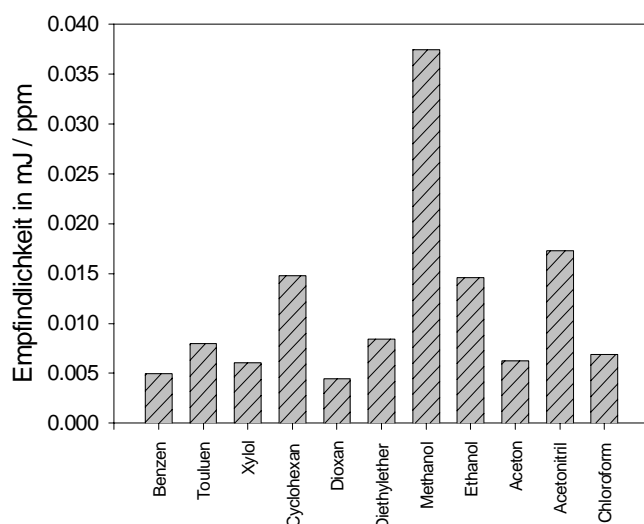


Abb.4-23a:

Empfindlichkeiten (Wärme – Sorption) ausgewählter Analyten an Wirt **4**

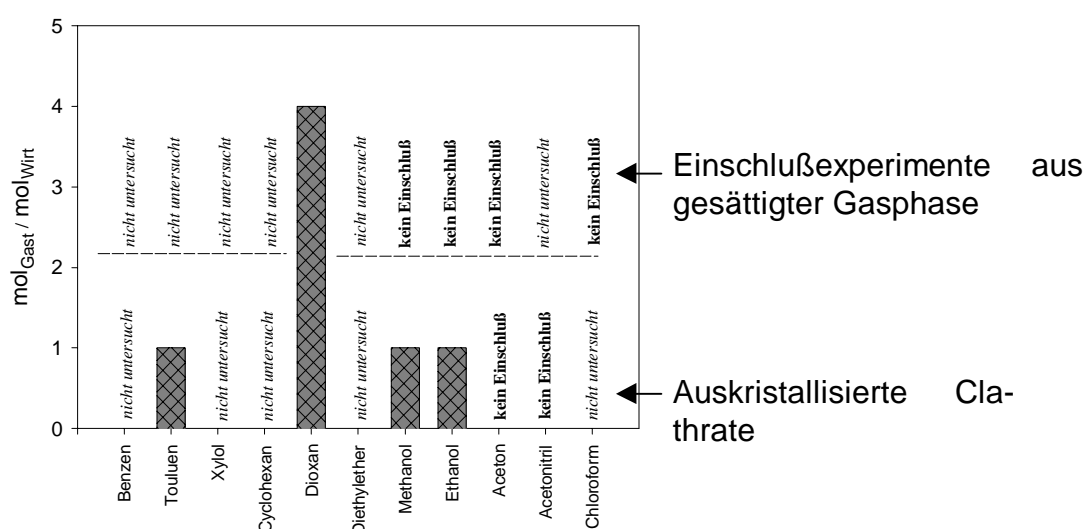


Abb.4-23b:

Einschlußstöchiometrien von auskristallisierten Clathraten ^[IV-8] und in gesättigter Gasphase hergestellten Clathraten des Wirtes **4** ^[IV-13]

Für den Einschluß aus gesättigter Gasphase wurden von Seidel ^[IV-12] für einige Analyten und Wirt **1** und Wirt **2** molare Reaktionsenthalpien mittels simultaner thermogravimetrischer und kalorimetrischer Messungen isotherm bei 23 °C bestimmt. (DSC-TG 111, SETERAM). (Abbn. 4-24 und 4-25).

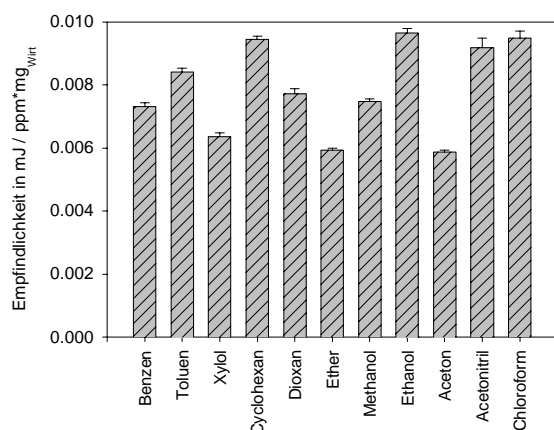


Abb.4-24a:
Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption)
ausgewählter Analyten-Wirt **1**

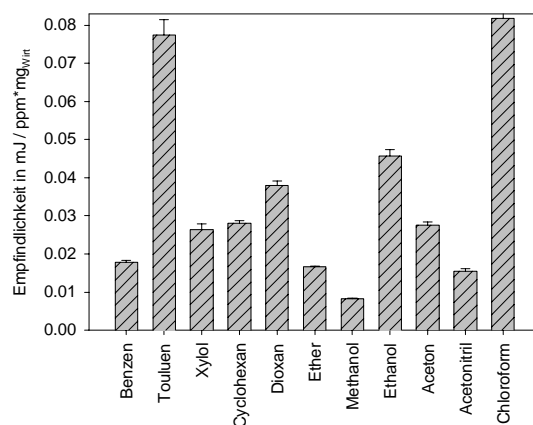


Abb.4-25a:
Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption)
ausgewählter Analyten-Wirt **2**

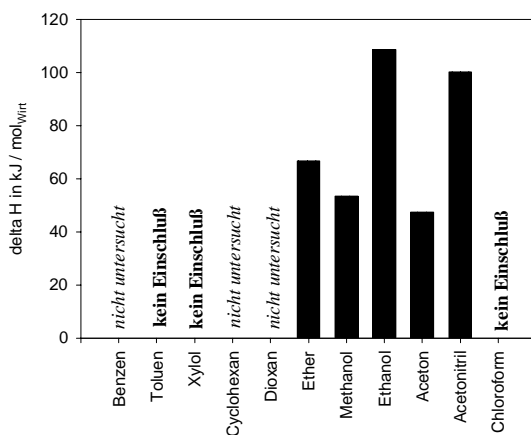


Abb.4-24b:
Molare Einschlußenthalpien für den Einschluß
ausgewählter Analyten aus gesättigter Gasphase an Wirt **1** ^[IV-12]

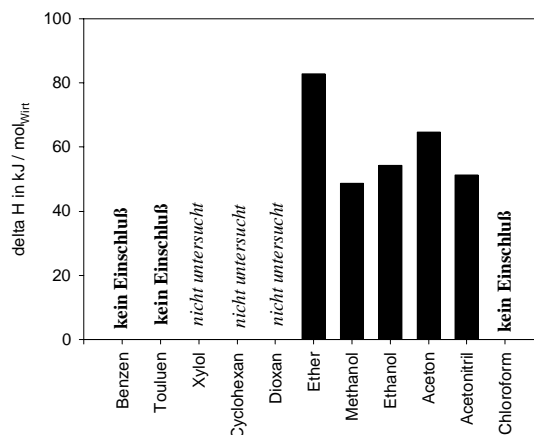


Abb.4-25b:
Molare Einschlußenthalpien für den Einschluß
ausgewählter Analyten aus gesättigter Gasphase an Wirt **2** ^[IV-12]

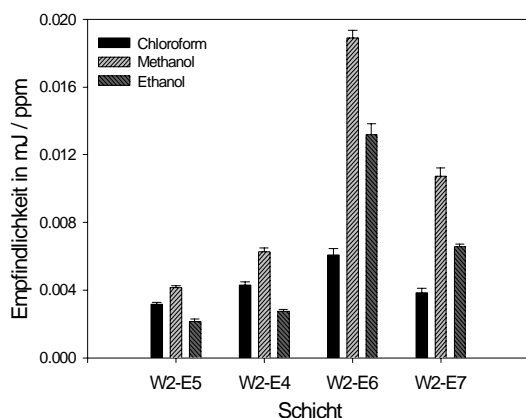
Vergleicht man die molaren Einschlußenthalpien mit den Empfindlichkeiten der thermochemischen Sensoruntersuchungen so zeigt sich, daß in vielen Fällen keine Korrelation besteht. Das weist darauf hin, daß die Empfindlichkeiten bzw. die Empfindlichkeitsunterschiede nicht maßgeblich von Enthalpieunterschieden bestimmt sein können.

4. 2. 2. 5. Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeitsrelationen

Um die Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeitsmuster zu überprüfen, wurden Messungen an mehreren Rezeptorschichten gleicher Wirte durchgeführt. Dabei wurde versucht, mit vergleichbarer Rezeptormasse zu arbeiten. Verglichen wurden Rezeptorschichten, die sowohl aus gleichen als auch aus unterschiedlichen Lösungsmitteln auf dem Sensor auskristallisiert wurden.

Die Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeitsrelationen wurde am ausführlichsten mit Wirt **2**-Schichten untersucht (Bild 4-26a,b). Dabei zeigte sich, daß für die ausgewählten Analyten bei gleicher Präparation der Rezeptorschicht eine gute Übereinstimmung der Empfindlichkeitsverhältnisse erreicht werden kann. Bei Schichten, die aus unterschiedlichen Lösungsmitteln auskristallisiert wurden, gibt es jedoch deutliche Unterschiede in den Empfindlichkeitsrelationen. Ebenso verhält es sich bei der Verwendung verschiedener Wirtchargen. Dieser Befund kann als ein weiteres Indiz dafür angesehen werden, daß die Empfindlichkeiten und Empfindlichkeitsrelationen abhängig von der kristallinen Struktur (Morphologie) der Rezeptorschichten sind.

Für Wirt **1** (Abbildung 4-27a,b) ließen sich die Empfindlichkeitsverhältnisse bei gleichen Präparationsbedingungen nur schlecht reproduzieren, ebenso für Wirt **3** und Wirt **4**.

**Abb.4-26a:**

Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption) für unterschiedlich präparierte Rezeptorschichten des Wirtes 2

Legende Rezeptorschichten Wirt 2 (Abbildung 4-26a,b):

W2-E4: Schicht aus Chloroform

auskristallisiert, $m = 0.87$ mg

W2-E5: Schicht aus Chloroform

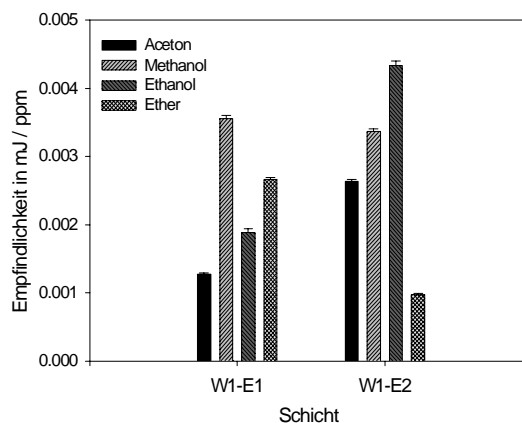
auskristallisiert, $m = 0.88$ mg

W2-E6: Schicht aus Aceton

auskristallisiert, $m = 0.18$ mg

W2-E6: Schicht aus Aceton

auskristallisiert, $m = 0.13$ mg

**Abb.4-27a:**

Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption) für unterschiedlich präparierte Rezeptorschichten des Wirtes 1

Legende Rezeptorschichten Wirt 1 (Abbildung 4-27a,b):

W1-E1: Schicht aus Aceton

auskristallisiert, $m = 0.3$ mg

W1-E2: Schicht aus Aceton

auskristallisiert, $m = 0.45$ mg

4. 3. Gravimetrische Untersuchungen

Mit den gravimetrischen Messungen sollten die Sorptionsisothermen, d.h. die Gleichgewichtsbeladungen der Analyten in Abhängigkeit von deren Partialdruck gewonnen werden. Aus den Gleichgewichtsbeladungen und den gemessenen extensiven Sorptionswärmen könnten molare Sorptionsenthalpien berechnet werden, die eine weitergehende Interpretation der Daten für die Sensorempfindlichkeit erlaubten. Bei den Messungen an der gravimetrischen Apparatur wurde, wie schon beschrieben, eine bestimmte Menge (ca. 2-10 mg) des Wirtes eingewogen und zusammen mit einer inerten Referenzprobe (Siliziumoxid) schrittweise steigenden Analytpartialdrücken ausgesetzt. Die Untersuchungen wurden an Wirt **1**, **2**, und **3** mit den Analyten Methanol und Ethanol durchgeführt. Für die anderen Wirte waren die verfügbaren Probenmengen nicht ausreichend für die gravimetrischen Untersuchungen. Abbn.4-28 – 4-30 zeigen die Massezunahme in Abhängigkeit von der Beladung. Schätzt man die zu erwartenden Massezunahme unter Annahme typischer Adsorptionsenthalpien von ca. 30 kJ/mol und den am Sensor bestimmten Wärmen ab, so wäre jeweils mit den Analyten Methanol für Wirt **1** bei 2000 ppm eine Beladung von ca. 140 µg Analyt, für Wirt **2** von ca. 300 µg und für Wirt **3** von ca. 57 µg zu erwarten gewesen. Die gemessenen Massezunahme liegen aber weit unterhalb der abgeschätzten Werte, wobei die Massezunahme bei einigen Messungen nahe an der Auflösungsgrenze der gravimetrischen Apparatur lag. Die Gleichgewichtsbeladung konnte deshalb nicht verifiziert werden. Die Ursachen für die offensichtliche Inkonsistenz der gravimetrischen und thermochemischen Daten konnten nicht aufgeklärt werden. Auf die Bestimmung molarer Enthalpien für die Analytsorption mußte deshalb verzichtet werden.

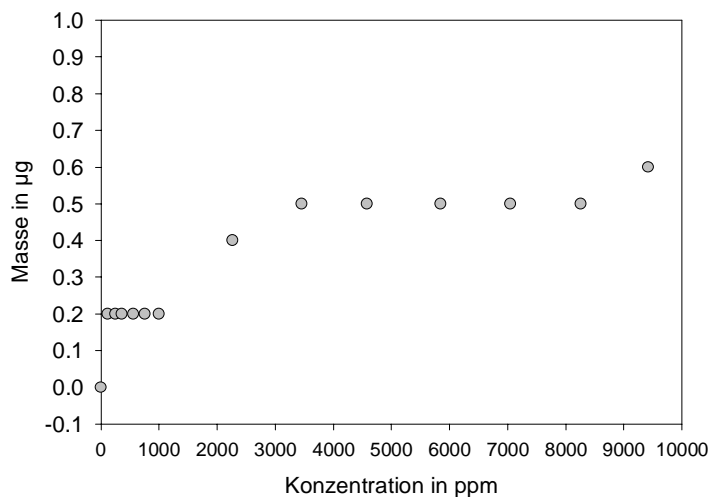


Abb.4-28:
*Massezunahme in Abhängig-
keit von der Konzentration
Wirt 1, Analyt Methanol*

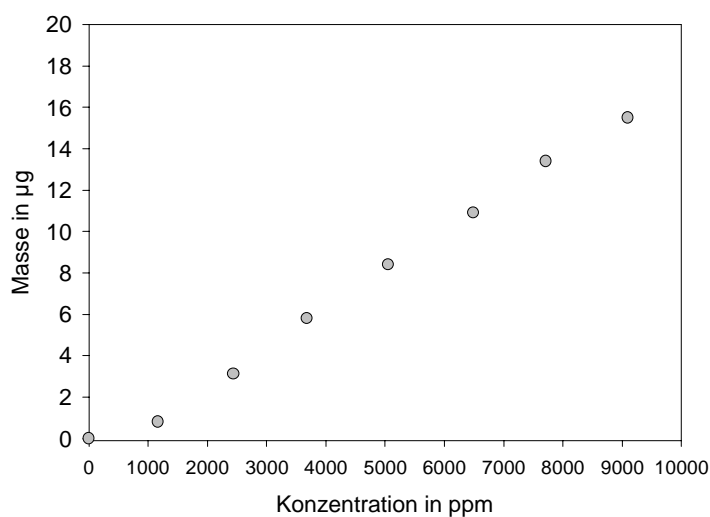


Abb.4-29:
*Massezunahme in Abhängig-
keit von der Konzentration
Wirt 2, Analyt Methanol*

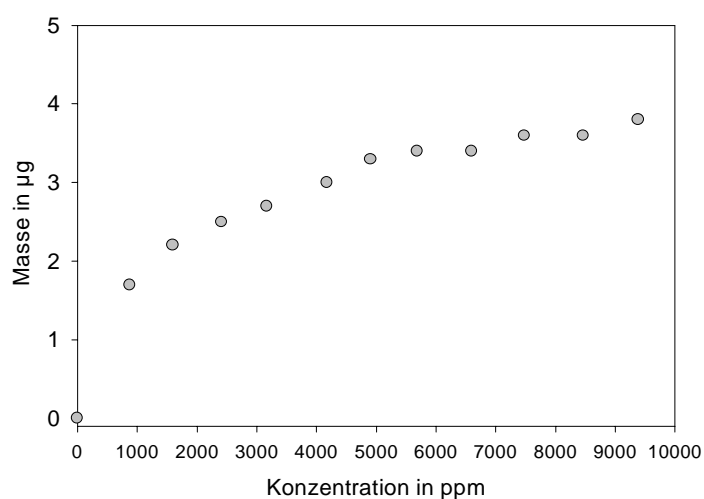
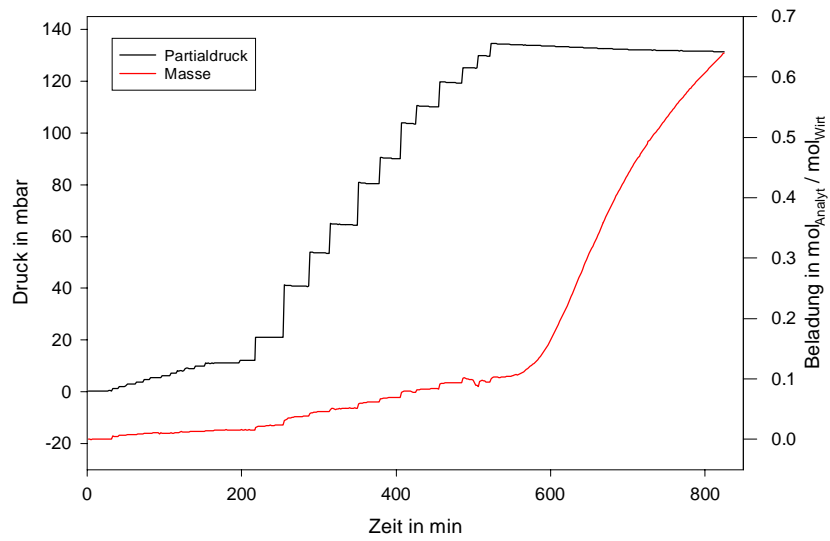


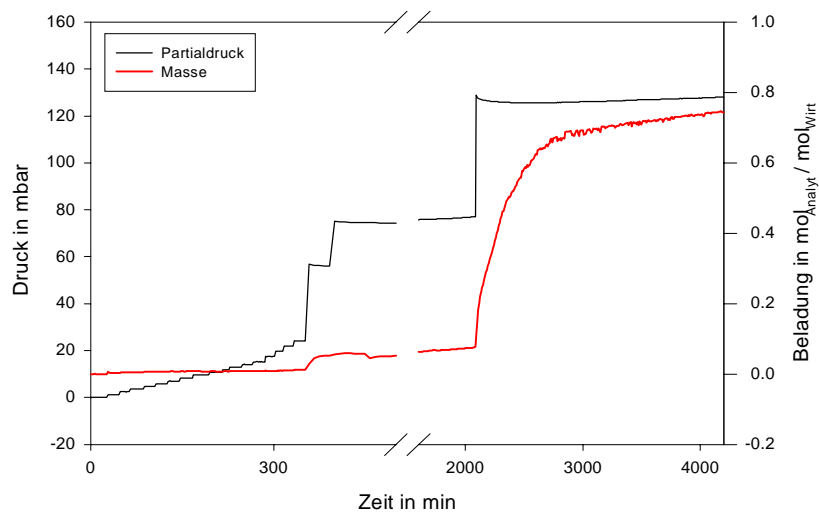
Abb.4-30:
*Massezunahme in Abhängig-
keit von der Konzentration
Wirt 3, Analyt Methanol*

Weiterhin sollte versucht werden, aus dem Verlauf der Beladung in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. dem Partialdruck des Analyten Informationen zum Charakter der Wechselwirkung von Wirt und Analyt zu gewinnen. Dazu wurden Beladungsmessungen über den Partialdruckbereich bis zur Sättigung des Analyten durchgeführt. Dabei deutete sich in allen untersuchten Fällen die Existenz eines Schwellpartialdruckes für die Clathratbildung an. Als Beispiel sei in Abb. 4-31 die Meßkurve für Exposition von Wirt **1** mit Methanoldampf gezeigt. Die Abbildung zeigt die Druckerhöhung und die dazugehörige Beladung in Abhängigkeit von der Zeit. Es ist zu erkennen, daß ein merklicher Masseanstieg in diesem Fall erst kurz vor dem Sättigungsdampfdruck (147 mbar, 23°C) erfolgt. Dieser Masseanstieg kann der Clathratbildung zugeordnet werden, wobei die Clathratbildungsreaktion sehr langsam vonstatten geht. Die Darstellung der resultierenden Isotherme ist für diese Messung nicht möglich.

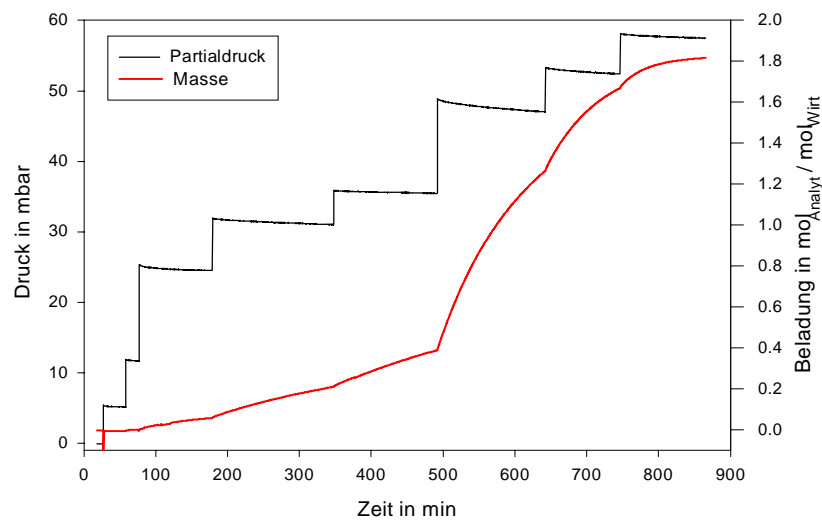
Weitere Messungen an Wirt **3** mit Methanol bzw. Ethanol (Abbn.4-32, 4-33), zeigen, daß ab Erreichen des Schwellpartialdruckes die Einschlußreaktionen bis zum vollständigen Umsatz, d.h. bis zu einer definierten Wirt/Gast- Stöchiometrie ablaufen und Partialdruckerhöhungen lediglich die Geschwindigkeit der Reaktion erhöhen.

**Abb.4-31:**

*Beladungsmessungen Wirt 1 und Methanoldampf;
Partialdruck- und Massezunahme in Abhängigkeit von der Zeit*

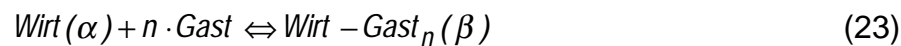
**Abb.4-32:**

*Beladungsmessungen Wirt 3 und Methanoldampf;
Partialdruck- und Massezunahme in Abhängigkeit von der Zeit*

**Abb.4-33:**

*Beladungsmessungen Wirt 3 und Ethanol dampf;
Partialdruck- und Massezunahme in Abhängigkeit von der
Zeit*

Der Schwelldruck kann der Gleichgewichtspartialdruck für die Reaktion



$$K_p = p_0^{-n} \quad (24)$$

Neueste Untersuchungen lassen vermuten, daß der Schwelldruck in vielen Fällen stark kinetisch bedingt ist ^[IV-13].

Für die in dieser Arbeit untersuchten Wirte und deren Reaktion mit den ausgewählten Analyten konnte der genaue Wert der Schwellpartialdrücke nicht ermittelt werden. Aus den Messungen an der gravimetrischen Apparatur läßt sich jedoch schließen, daß der Schwelldruck weit oberhalb des für Sensoranwendungen interessanten Partialdruckbereiches liegt.

4. 4. Diskussion der Ergebnisse

4. 4. 1. Interpretation der Wechselwirkung von Clathratbildnern und VOC im Konzentrationsbereich bis 2000 ppm

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen VOC und ausgewählten Clathratbildnern am thermischen Sensor und an der Mikrowaage legen den Schluß nahe, daß im Partialdruckbereich bis 2000 ppm die meßbaren Wärmeleistungssignale nicht durch Clathratbildung hervorgerufen werden.

Die Untersuchungen an der Mikrowaage zeigen, daß ein Schwelldruck für die Clathratbildung existiert. Die Clathratbildung ist eine chemische Reaktion, bei der ein Gitterumbau stattfindet. Der Gleichgewichtspartialdruck für diese Reaktionen, der dem Schwelldruck entspricht, liegt für die untersuchten Wirte offensichtlich weit oberhalb des für Sensorzwecke interessanten Partialdruckbereiches. Eine konzentrationsabhängige Gleichgewichtsbeladung konnte bei Messungen an der gravimetrischen Apparatur im Falle einer Clathratbildung ab dem Erreichen des Schwellpartialdruckes nicht beobachtet werden. Die am thermochemischen Sensor ermittelte Linearität zwischen generierter Wärme und Konzentration des Analyten beruht aber auf einem Prozeß, bei dem sich eine konzentrationsabhängige Beladung einstellt. Somit kann eine Clathratbildung, die mit einer Gitterumwandlung vor sich geht, nicht der für die gemessenen Wärmeleistungssignale verantwortliche Prozeß sein.

Wie die Messungen an der Mikrowaage zeigen, ist die Clathratbildung ein sehr langsamer Prozeß. Die am thermischen Sensor beobachteten vergleichsweise kurzen Zeiten bis zur Einstellung des Gleichgewichtes beim Anströmen der Schicht mit Analytdampf dürften für eine Clathratbildung bei weitem nicht ausreichend sein, wobei ein direkter Vergleich des zeitlichen Verlaufes der mikrogravimetrischen Messungen und der am thermischen Sensor gemessenen Wärmeleistungssignalen wegen der abweichenden Probemassen nicht möglich ist.

Eine weitere Anhaltspunkt für das Fehlen der Clathratbildung ist die Divergenz zwischen den am thermochemischen Sensor gemessenen Empfindlichkeiten von den Clathratbildungstendenzen auskristallisierter Clathrate.

Setzt man eine clathratbildende Rezeptorschicht im thermochemischen Sensor einer hohen Analytkonzentration nahe der Sättigungskonzentration aus, so sind Wärme-

leistungssignale zu beobachten, die einer Clathratbildung zuzuordnen sind. Die Bildung eines Acetonclathrates des Wirtes **1** nach Überleiten von Acetondampf mit hoher Konzentration über den mit Wirt **1** beschichteten thermochemischen Sensor wurde in [IV-16] beschrieben. Abb.4-34 zeigt das Signal einer Reaktion von gesättigtem Ethanol Dampf und Wirt **3**. Legt man eine aus thermogravimetrischen Untersuchungen ^[IV-13] bekannte Stöchiometrie des Methanolclathrates von 1:2 zugrunde, so ergibt sich aus der Fläche unter der Kurve eine molare Reaktionsenthalpie von 46 kJ / mol. Dieser Wert entspricht annähernd einer mittels TG-DSC bestimmten molaren Reaktionsenthalpie von 50 kJ / mol ^[IV-13] für dieses System. Die unterschiedliche Reaktivität von Clathratbildner und VOC oberhalb und unterhalb eines Schwellpartialdruckes lässt sich demnach auch am thermochemischen Sensor anhand der Reaktionswärme und qualitativ an der Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes beobachten.

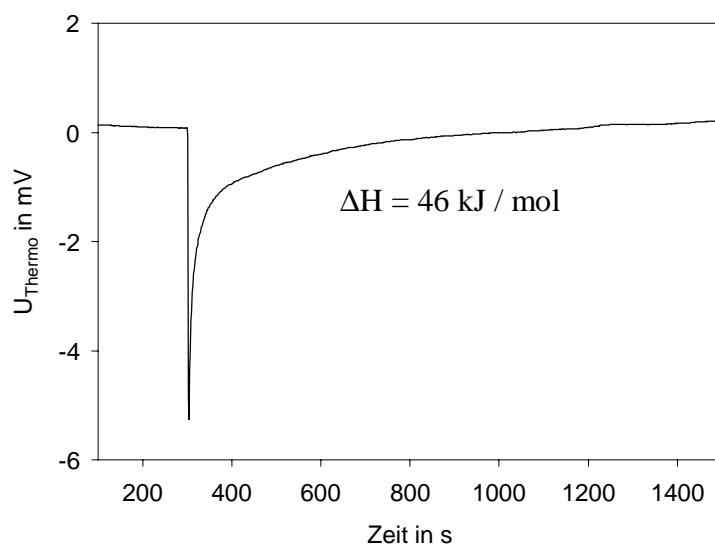


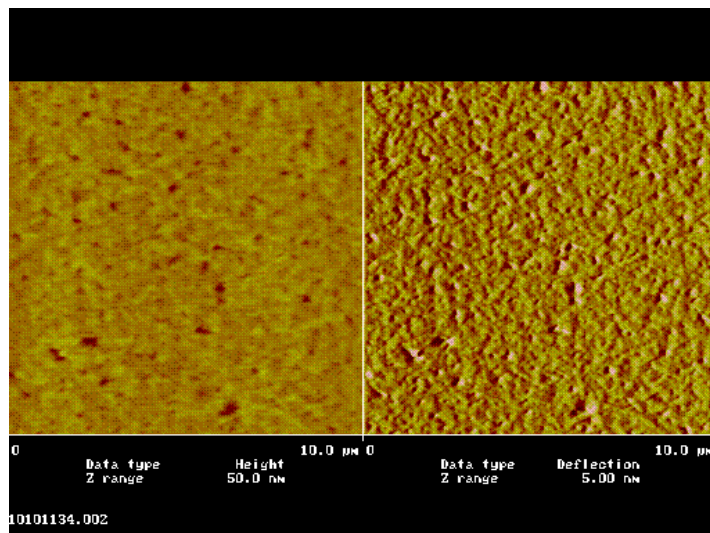
Abb.4-34:

*Wärmeleistungskurve für eine Reaktion von Wirt **3** und gesättigtem Methanol Dampf*

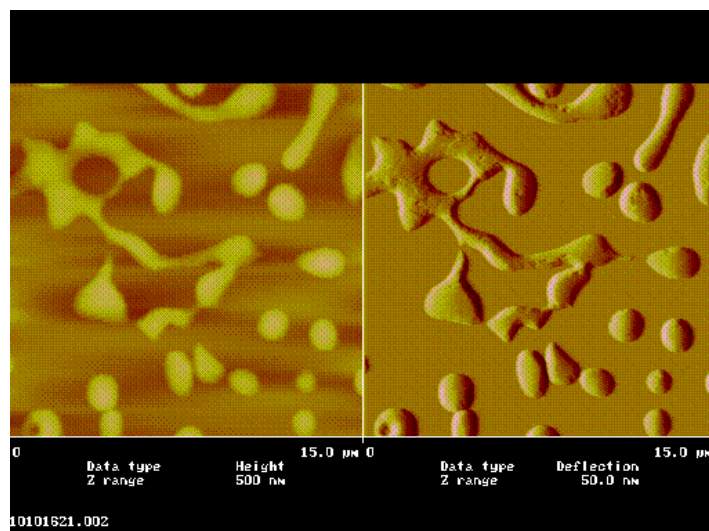
Eine weitere Bestätigung für das Fehlen der Clathratbildung im sensorrelevanten Konzentrationsbereich konnte durch AFM ^[IV-28] (Atomic Force Microscopy) - Messungen an Wirt **1** und seiner Reaktion mit Acetondampf von Graebner et. al. geliefert werden ^[IV-27]. Anhand zahlreicher AFM- und SNOM (Scanning Near-Field Microscopy) Untersuchungen u.a. an organischen Gas-Festkörperreaktionen wurde von Kaupp ^[IV-29, IV-30, IV-31, IV-32, IV-33, IV-34, IV-35] eine neues Konzept der organischen Festkörperreaktionen aufgestellt. Demnach erfordern alle organischen Festkörperreaktionen weitreichende Molekülwanderungen (entgegen dem bisher favorisierten topochemischen Prinzip der minimalen Molekülbewegungen). Diese Fähigkeit der anisotropen Molekülwanderung ist neben der thermodynamischen Machbarkeit das entscheidende Kriterium für organische Festkörperreaktionen. Die Molekülwanderungen bis zu mehreren 10 oder 100 nm geben sich durch submikroskopische Strukturen zu erkennen. Diese Strukturen sind viel größer als die molekularen Dimensionen. Sie können in neun bisher bekannte geometrische Typen aufgeteilt werden und sind strikt packungsbestimmt. Diese Erkenntnisse führten zur Einführung des Prinzips der Phasenumbildung für die organische Festkörperchemie.

Abbildung 4-35 zeigt eine von Gräbner et.al. angefertigte AFM-Aufnahme ^[IV-27] einer Schicht des Wirtes **1**, die aus Chloroform aufgetragen wurde, welches keine Clathrate bildet. In Abbildung 4-36 ist dieselbe Schicht nach einstündigem Einwirken von gesättigtem Acetondampf zu sehen. Es bilden sich zuerst Krater, die sich dann in „Zuckerhüte“ umwandeln. Diese geometrische Struktur läßt sich einer Umwandlung zum Acetonclathrat zuordnen.

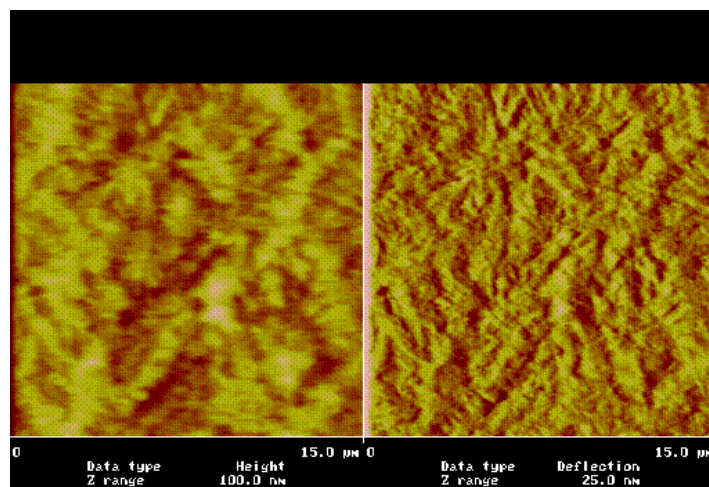
Abbildung 4-37 stellt wiederum eine aus Chloroform aufgetragene Schicht des Wirtes **1** nach dem Einwirken einer Acetondampfatosphäre von ca. 1000 ppm dar. Es ist zu sehen, daß die definierten, geordneten geometrischen Oberflächenveränderungen, die bei einer Clathratbildung zu beobachten sind, nicht auftreten. Das bezeugt, daß der Prozeß der weitreichenden Molekülwanderung und damit der Phasenumwandlung in dem Falle nicht stattgefunden hat und damit auch keine Clathratbildung.

**Abb.4-35:**

AFM-Aufnahme einer aus Chloroformlösung aufgetragenen Schicht des Wirtes **1** [IV-27]

**Abb.4-36:**

AFM-Aufnahme einer aus Chloroformlösung aufgetragenen Schicht des Wirtes **1** nach 1h unter gesättigter Acetondampfatosphäre [IV-27]

**Abb.4-37:**

AFM-Aufnahme einer aus Chloroformlösung aufgetragenen Schicht des Wirtes **1** nach 1h unter Acetondampfatosphäre einer Konzentration von ca. 1000 ppm [IV-27]

Die chemischen Empfindlichkeiten werden offensichtlich durch die adsorbierte Stoffmenge bestimmt. Empfindlichkeitsgewinne ergeben sich durch eine höhere Oberfläche der Rezeptorschicht, werden aber von höheren Zeitkonstanten begleitet. Der Verlauf der Empfindlichkeiten zwischen den ausgewählten Analyten für jeweils einen Wirt läßt sich nicht durch eine Korrelation mit Analytmolekülgröße oder dem Sättigungsdampfdruck des Analyten erklären, wie es bei Polymeren der Fall ist.^[IV-26] Vielmehr scheint die Morphologie, d.h. die Größe der Kristallaggregate, die Größe und Verteilung der Poren zwischen den Kristallaggregaten und der Poren in den Kristallaggregaten der Rezeptorschicht ausschlaggebend für die Empfindlichkeitsunterschiede zu sein:.

Deutlich wird das anhand der Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeitsrelationen: Die Höhe der Empfindlichkeiten und die Empfindlichkeitsmuster hängen trotz vergleichbarer Rezeptormassen stark von den Präparationsbedingungen und damit von der Rezeptorschichtmorphologie ab. Reproduzierbare Empfindlichkeitsmuster erhält man nur in einzelnen Fällen bei sehr sorgfältigem Wiederholen der Präparationsbedingungen.

Die oben diskutierten Ergebnisse stimmen nicht mit den Schlußfolgerungen überein, die A.Ehlen^[IV-17, IV-18, IV-19] und K.Buhlmann^[IV-11, IV-20, IV-21] aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen zu den Rezeptoreigenschaften vergleichbarer Clathratbildner abgeleitet haben. Diese Clathratbildner u.a. auch Wirt **1** wurden von den Autoren als sensitive Schichten für massensensitive und kapazitive Sensoren verwendet. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnissen unterscheiden sie nicht zwischen einem vorgelagertem Sorptionsprozeß und der eigentlichen Clathratbildung, die mit einer Gitterumwandlung verbunden ist. A.Ehlen erklärt die Clathratbildung als durchgehend sorptiven Prozeß, bei dem die Analytmoleküle die Hohlräume im Gitter schrittweise besetzen, entsprechend der von Langmuir^[IV-22] entwickelten Theorie der Adsorption von Gasen an Festkörpern. Dabei soll sich bei jedem Druck eine Gleichgewichtsbeladung einstellen. Ist das Wirtgitter abgesättigt, kommt es zu einer Oberflächenadsorption äquivalent zur BET-Theorie^[IV-22]. Es konnte dagegen nachgewiesen werden, daß die Clathratbildung ab Erreichen eines Schwelldruckes ein einem Schritt bis zum vollständigen Umsatz abläuft. Die Prozesse die unterhalb des Schwelldruckes zu einer konzentrationsabhängigen Beladung führen, sind einer Adsorption an Kristalloberflächen zuzuordnen. Es wird ausgeschlossen, daß in der

sorptiven Phase Analytmoleküle in das Wirtgitter eindringen. Der von Ehlen beschriebene Ablauf einer Clathratbildung könnte einer Analyteinlagerung in porenstabilisierten Wirtgittern zugrundeliegen. Von den untersuchten Clathratbildnern ist aber keiner in der Lage, ein solches porenstabilisiertes Gitter, welches eine Einlagerung und Entnahme von ohne Gitterumbau übersteht, zu bilden.

.

4. 4. 2. Zur Interpretation der Zeitkonstanten bzw. des dynamischen Verhaltens der Signale am thermischen Sensor

Bei der Diskussion der Meßergebnisse wurde vermutet, daß die Dynamik der thermochemischen Sensorsignale durch Diffusion der Analyten in der Rezeptorschicht bestimmt wird. Nachfolgend soll gezeigt werden, daß auch die Wahl des Modellansatzes zur Berechnung der Zeitkonstanten mit einer derartigen Annahme gut übereinstimmt.

Der Stofftransport durch Diffusion ist ein linearer Prozeß, dessen Orts- und Zeitabhängigkeit durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben wird (Gl.25) ^[IV-23].

$$\frac{\partial c(t, x)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c(t, x)}{\partial x^2} \quad (25)$$

Durch Ortsdiskretisierung läßt sich die Diffusion auch näherungsweise mit einem System linearer Differentialgleichungen 1.Ordnung beschreiben ^[IV-24], dem die Übertragungsfunktion Gl.26 mit den Laplace-transformierten von Stoffstrom dn/dt und Konzentration $c(t)$ sowie den Polstellen s_j und den Nullstellen s_{0i} entspricht.

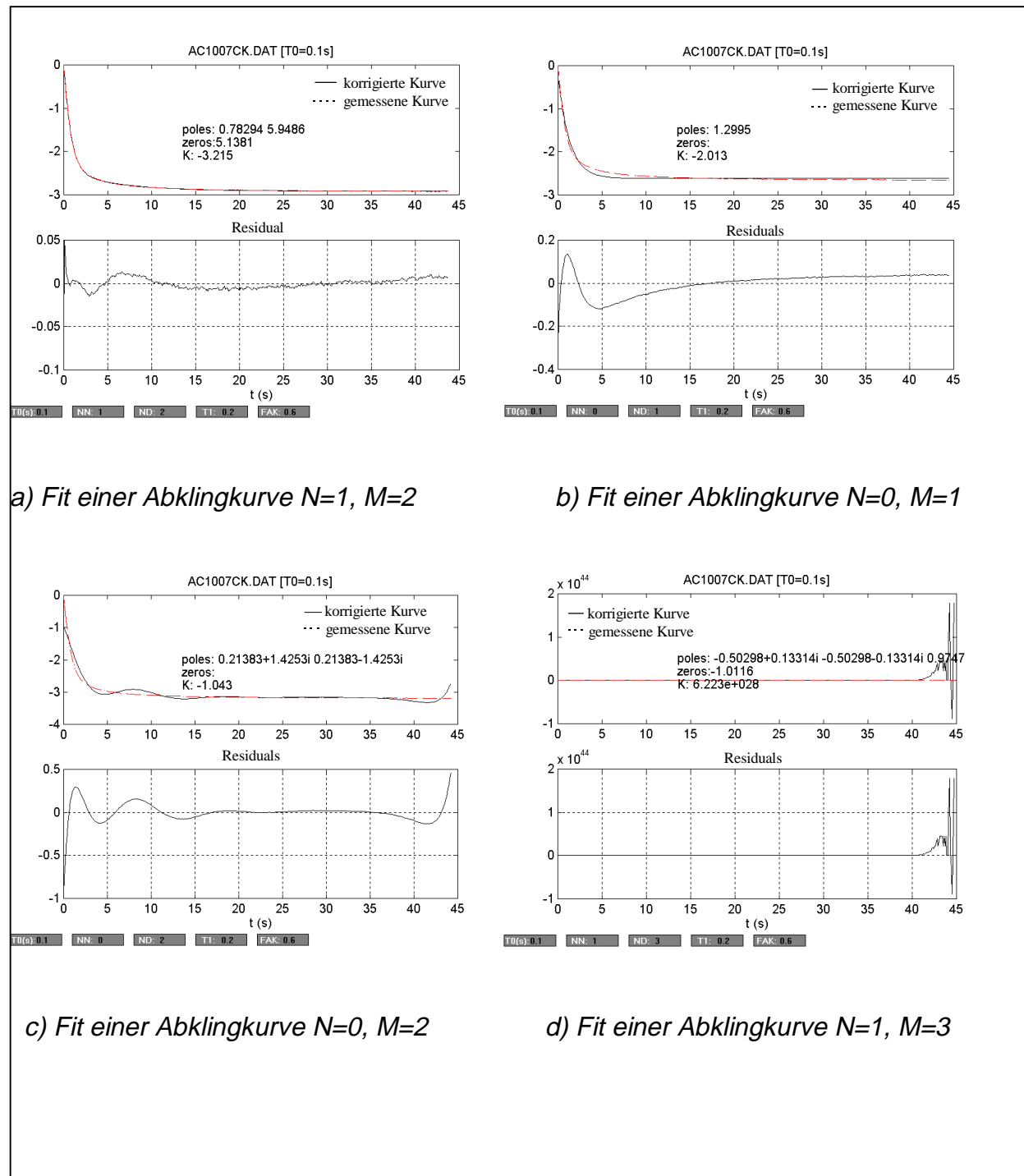
$$G(s) = \frac{N(s)}{C(s)} = \frac{\prod_{i=1}^N (s - s_{0i})}{\prod_{j=1}^M (s - s_j)} \quad (26)$$

Wesentlich dabei ist, daß bei Annahme von Diffusion in eine Schicht für die Ordnungen von Zähler und Nenner der Übertragungsfunktion die Bedingung $N = M - 1$ gilt. Für eine impulsförmige Konzentrationsänderung ergibt sich aus der Übertragungsfunktion für den Zeitverlauf des in die Schicht eindringenden Stoffstromes und damit auch für die Wärmeleistung Gl.27.

$$\dot{q} \propto \frac{dn}{dt} = \sum_{i=1}^M A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (27)$$

Die Zeitkonstanten τ_i in Gl.26 sind identisch mit den reziproken Werten der Pole der Übertragungsfunktion. Sie hängen von den Diffusionskoeffizienten und der Schichtdicke ab ^[IV-2]. Da die Werte der Zeitkonstanten mit Index i schnell abnehmen, läßt sich M auf Werte <4 beschränken. Die Faktoren A_i sind geometrieabhängig.

Mit Hilfe der IDCON-Toolbox des Programmsystems MATLAB (s. Kap. 3.1.6.) können die Pole und Nullstellen einer Übertragungsfunktion bei Vorgabe experimenteller Werte einer Impulsantwort entsprechend Gl.27 berechnet werden. Dabei müssen die Werte von M und N festgelegt werden. Die Pole liefern unmittelbar die gesuchten Zeitkonstanten. Tests mit unterschiedlichen Kombinationen von N und M ergaben, daß befriedigende Modellierungen der Signalabklingkurven nur unter der Bedingung $N = M - 1$ möglich sind. In Abb. 4-35 sind berechnete und modellierte Signalabklingkurven sowie die Residuals für ein Signal und unterschiedliche M und N dargestellt.

**Abb.4-38:**

Fit einer Abklingkurve der Sorption nach Wahl unterschiedlicher Werte für N und M

5. Zusammenfassung

- Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals systematische Untersuchungen zur Verwendung von miniaturisierten Silizium-Bauelementen mit monolithisch integrierten Thermosäulen als Wärmeleistungstransducer in einem chemischen Sensor zur Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) durchgeführt. Um das Transducerprinzip zu testen, wurden zunächst Polymere als Rezeptorbeschichtungen gewählt, die sich in anderen sensorischen Anwendungen (Quarzmikrowaage, dielektrische Transducer) bewährt haben und deren thermodynamische und kinetische Parameter bei Absorption von VOC ausführlich untersucht sind.
- Aus meßmethodischer Sicht hat sich die Verwendung eines thermochemischen Sensors mit Silizium-Chip, in den Thermosäulen integriert sind, als sehr vorteilhaft hinsichtlich der Transducerempfindlichkeit und der Signaldynamik für die Untersuchung von schnellen Prozessen mit diskontinuierlicher Reaktionsführung bei Exposition von dünnen Rezeptorschichten mit VOC erwiesen.
- Bedingt durch die Verfahrensweise entstehen durch die Sensorreaktion Wärmeleistungsimpulse. Bei geeigneter Dimensionierung der Meßzelle (geringer Einfluß der Mischungsgeschwindigkeit) und Optimierung der Rezeptorschichtdicke (Einfluß der Diffusion) können Signale mit einer Impulsbreite von wenigen Sekunden erzeugt werden. Durch die sehr gute Dynamik des Transducers (geringe Eigenzeitkonstante) erfahren die Impulse nur eine sehr geringe Dämpfung. Dadurch sind sehr kleine Wärmeleistungen auflösbar. Die Impulsauflösung der Anordnung (Leistung eines Impulses der Breite $\Delta t = 1\text{ s}$, die noch mit einem Signal-Rausch-Verhältnis $\text{SNR} = 2$ auflösbar ist) beträgt somit $0.4\text{ }\mu\text{W}$ und ist damit mindestens 10 mal besser als die herkömmlicher Kalorimeter. Die Reproduzierbarkeit der Signalparameter Wärme und Wärmeleistung lag bei 2-5%. Die dynamische Analyse der Wärmeleistungskurven war ohne Entschmierung möglich.
- Durch die Möglichkeit der Signalakkumulation aufgrund der strengen Periodizität der Konzentrationspulse und der Umkehrbarkeit des Prozesses ließ sich die Auflösung der Wärmeleistung z.B. bei 100- facher Akkumulation um Faktor 11 gegenüber unakkumulierten Signalen verbessern.

- Für die ausgewählten Polymere wurden Empfindlichkeiten gegenüber verschiedenen VOC bestimmt. Die deutlich unterschiedlichen Empfindlichkeitsrelationen lassen eine gute Unterscheidbarkeit der Analyten durch Signalmusteranalyse erwarten.
- Im zweiten Teil der Arbeit wurden Clathratbildner auf ihre Verwendbarkeit als Rezeptormaterialien für die Detektion von VOC untersucht.
- Die präparierten Rezeptorschichten bestanden aus Wirtkristalle, die je nach Präparationsbedingungen in unterschiedlich ausgebildeten Kristallaggregaten agglomeriert waren. Die Morphologie der Schichten sowohl ein und desselben Wirtes als auch verschiedener Wirte war sehr stark abhängig von den Präparationsbedingungen. Ebenso konnten erhebliche Differenzen für die spezifische Oberfläche bzw. die spezifischen Porenoberfläche für einzelnen Schichten festgestellt werden.
- Bei den Wechselwirkungen von VOC und Clathratbildnern wurden die erzeugten Wärmeleistungssignale im Konzentrationsbereich zwischen 100 und 2000 ppm gemessen. Im untersuchten Konzentrationsbereich waren die Prozesse vollständig umkehrbar und die Parameter Wärme und Wärmeleistung der Signale linear abhängig von der Analytkonzentration. Die Abklingzeitkonstanten waren bis auf Wirt 1 nicht abhängig von der Analytkonzentration, was auf einen linearen Prozeß z.B. Diffusion als zeitbestimmend für die Rezeptorreaktion hinweist.
- Die Reproduzierbarkeit der ermittelten Empfindlichkeiten einer Schicht lagen im Bereich weniger Prozent, so daß deutliche Empfindlichkeitsunterschiede für die einzelnen Clathratbildner-Analyt-Kombinationen sicher erfaßt werden konnten. Die beobachteten Empfindlichkeitsunterschiede korrelieren dabei in der Regel nicht mit den Clathratbildungstendenzen, wie sie bei der Kristallisation aus Lösung oder bei der Bildung in gesättigter Gasphase gefunden wurden.
- Zeitkonstanten in einem Bereich von 2 bis 40 s weist auf erhebliche Unterschiede im dynamischen Verlauf der Rezeptorreaktionen hin. Zeitkonstanten dieser Größe sind für thermochemische Sensoren zu hoch.
- Die Signalparameter Wärme und Wärmeleistung steigen außer bei Wirt 1 bis ca. 0.6 mg nahezu linear mit der Rezeptormasse an. Das bedeutet, daß die gesamte Schicht vom Analyten durchdrungen wird.

- Zur weiteren Interpretation der Empfindlichkeitsunterschiede wurden gravimetrische Untersuchungen an einer Microwaage durchgeführt.
- Gravimetrische Untersuchungen des gesamten Konzentrationsbereiches bis zur Sättigungskonzentration zeigten, daß die Clathratbildung erst ab einem bestimmten Schwellpartialdruck stattfindet, der offensichtlich weit oberhalb des für Sensorzwecke relevanten Konzentrationsbereiches liegt. Die unterhalb 2000 ppm gemessenen Werte für die Beladung lagen deutlich unter den aus den Wärmemessungen abgeschätzten Daten.
- Die Ergebnisse legten den Schluß nahe, daß den gemessenen Wärmeleistungssignale eine Adsorption der Analytmoleküle an den Schichtoberfläche, an den Kristallaggregatoberflächen und / oder an den Wirtkristalloberflächen zugrunde liegt. Der zeitbestimmende Prozeß für die Rezeptorreaktion ist offensichtlich eine Diffusion in die entsprechenden Hohlräume. Dabei war ein Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeiten und den Werten der spezifischen Oberflächen bzw. der spezifischen Porenoberflächen der Rezeptorschichten zu erkennen. Das bedeutet, daß die Empfindlichkeit maßgeblich von der Beladung bestimmt wird. Die Empfindlichkeitsunterschiede sind stark abhängig von der kristallinen Struktur (Morphologie) der Rezeptorschichten und lassen sich nur bei sorgfältigem Wiederholen gleicher Präparationsbedingungen reproduzieren.
- Die spezifischen Vorteile im Hinblick auf Selektivität, die die Clathratbildung ursprünglich erwarten ließ, können unter den Bedingungen einer Sensorreaktion nicht genutzt werden.
- Voraussetzung für eine sinnvolle Anwendung von Clathraten als Rezeptoren für Chemosensoren ist die Verfügbarkeit solcher Wirtverbindungen, die stabile Porenstrukturen ermöglichen. Das betrifft sowohl die Nutzbarkeit der sterischen Selektivität, den Mechanismus des Prozesses als auch das für die Sensoranwendung notwendige reproduzierbare Diffusionsverhalten und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung.
- Andererseits sind die für die untersuchten Analyten gefundenen Empfindlichkeitsunterschiede deutlich größer als die bei Polymerrezeptorschichten. Dies könnte Anlaß für weitere Untersuchungen sein, inwieweit auch eine Adsorption an kristallinen Clathratbildner-Rezeptorschichten für Sensoranwendungen praktisch nutzbar ist.

6. Anhang

6.1. Literaturverzeichnis

- [I-1] R.Zhou, A.Hierlemann, U.Weimar and W.Göpel, persönl. Mitteilung (1991).
- [I-2] K.D.Schierbaum, A.Gerlach, M.Haug and W.Göpel, Sensors and Actuators A 31 (1992) 130.
- [I-3] KD.Schierbaum and W.Göpel, Synth.Metals 61 (1993) 37.
- [I-4] A.Ehlen, C.Wimmer, E.Weber and J.Bargon, Angew. Chemie 105(1) (1993) 116.
- [I-5] BlmSchVO 2 u. 12.
- [I-6] T.Knobloch, A.Asperger and W.Engwald, Fres.J.Anal.Chem. 359 (1997) 184.
- [II-1] F.Oehme, Chemische Sensoren (Viewg-Verlag, Braunschweig, 1991).
- [II-2] P.Hauptmann, Sensoren- Prinzipien und Anwendungen (Carl Hanser Verlag München, 1991).
- [II-3] K.N.Marsh and P.A.G., Solution Calorimetrie, Vol. Kap.4 (Blackwell Scientific Publikation, Oxford, 1994).
- [II-4] Kirk-Othmer, E.Weber: Molecular recognition in: Encyclopedie of chemical technology (J.Wiley & Son, 1998).
- [II-5] W.Göpel, Sensors and Actuators B 18-19 (1994) 1.
- [II-6] J.Watson, K.Ihokura and G.Coles, Meas.Sci.Technol. 4 (1993) 711.
- [II-7] H.Mockert, D.Schmeiser and W.Göpel, Sensors and Actuators 19(159) (1989).
- [II-8] K.D.Schierbaum, R.Zhou, S.Knecht, R.Dieing, M.Hanack and W.Göpel, Conf. Proc. 5th Int.Meeting on chemical sensors Rom(I) (7/1994).
- [II-9] M.Madou, S and Roy Morrison, Chemical sensing with solid state devices (Academic Press, Inc., 1989).
- [II-10] K.D.Schierbaum, R.Zhou, S.Knecht, R.Dienig, M.Hanack and W.Göpel, Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 67.
- [II-11] K.D.Schierbaum and W.Göpel, Synth. Metals 61 (1993) 37.
- [II-12] K.D.Schierbaum, Sensors and Actuators B 18-19 (1994) 71.
- [II-13] R.Zhou, Synthese und Untersuchung der metallkomplexierenden und chemisch-sensitiven Eigenschaften von funktionellen polymeren Materialien (Dissertation Tübingen , 1994).
- [II-14] K.D.Schierbaum, A.Gerlach, M.Haug and W.Göpel, Sensors and Actuators A 31 (1992) 130.
- [II-15] A.Hierlemann, K.Bodenhöfer, M.Fluck, V.Schurig and W.Göpel, Anal.Chim.Acta 346 (1997) 327.

- [II-16] K.D.Schierbaum, *Sensors and Actuators B* 18-19 (1994) 448.
- [II-17] J.M.Slather, E.J.Watt, N.J.Freeman, P.May and D.J.Weir, *Analyst* 117 (1992) 1265.
- [II-18] F.L.Dickert, *Adv.Materials* 8(6) (1996) 525.
- [II-19] F.L.Dickert, *Adv.Materials* 5(12) (1993) 887.
- [II-20] A.Hierlemann, *Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen* (Dissertation Tübingen, 1996).
- [II-21] A.Hierlemann, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 126.
- [II-22] H.Ulmer, A.Krauß, G.Noetzel, U.Weimar and W.Göpel, *Eurosensors X*, Leuven, Belgium, September 1996.
- [II-23] J.Auge, P.Hauptmann, S.Rösler and R.Lucklum, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 181.
- [II-24] J.Lerchner and G.Wolf, *Abschlußbericht "Thermochemischer Sensor für die Detektion organischer Dämpfe"* AZ 06031, Deutsche Bundesstiftung Umwelt (1998).
- [II-25] F.L.Dickert, G.K.Zwissler and E.Obermeier, *Ber.Bunseges.Phys.Chem.* 97(2) (1993) 184.
- [II-26] F.L.Dickert, *Microchim.Acta* 119 (1995) 55.
- [II-27] T.Weiß, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 203.
- [II-28] F.L.Dickert and A. Haunschild, *Anal. Chem.* 68 (1996) 1058.
- [II-29] F.L.Dickert, U.Geiger, M.Keppler, M.Reif, W.E.Bulst, U.Knauer and G.Fischerauer, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 199.
- [II-30] F.L.Dickert, *Sensors and Actuators B* 13-14 (1993) 297.
- [II-31] F.L.Dickert, A.Haunschild and V.Maune, *Sensors and Actuators B* 12 (1993) 169.
- [II-32] C.Roesky., „Neue ENDO-funktionalisierte Cryptophane als selektive Komplexbildner“, *Dissertation, Freiberg* 1997
- [II-33] L.J.Barbour, S.A.Bourne, M.R.Caira, L.R.Nassimbeni, E.Weber, K.Skobridis and A.Wierig, *Supramol. Chemistry* 1 (1993) 331.
- [II-34] S.Nitsche, E.Weber, W.Seichter, J.Seidel and M.Schröpfer, *Proc. on the ISMRI 9*, September 1996, Lyon.
S.Apel, S.Nitsche, K.Beketov, W.Seichter, E.Weber, *Perkin.Trans. II* in press
- [II-35] J.Reinbold, K.Buhlmann, K.Camman, C.Wimmer, A.Wierig, E.Weber, A.Ehlen and J.Bargon, *DFG-Abscglußkolloquium "Sensortechnik"*, PTB Braunschweig (1994).
- [II-36] J.Reinbold, K.Buhlmann, C.Camman, A.Wierig, C.Wimmer and E.Weber, *Sensors and Actuators B* 18 (1994) 77.
- [II-37] K.Buhlmann, J Reinbold, K.Buhlmann, C.Camman, A.Wierig, E.Weber and K.Skobridis, *Fres.Z.Anal.Chemie*.

- [II-38] H.Reuter, Angew.Chemie 104(9) (1992) 1210.
- [II-39] A.Ehlen, „Die Quarzmikrowaage als Meßinstrument zur Bestimmung stöchiometrischer Clathrateinschlüsse und ihre Verwendung als mikrogravimetrischer Sensor zur selektiven Detektion von Lösungsmitteldämpfen.“ (Dissertation Bonn, 1993).
- [II-40] K.Buhlmann, J.Reinbold, K.Camman, A.A.Shul'ga, C.Sundermeier, M.Knoll, A.Wierig and E.Weber, Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 158.
- [II-41] J.Lerchner, J.Seidel, G.Wolf and E.Weber, Sensors and Actuators B 32 (1996) 71.
- [II-42] G.R.Desiraju, Angew.Chem. 107 (1995), 2541
- [II-43] E.Weber and H.P.Josel, J.Incl.Phenom. 1 (1983) 79.
- [II-44] E.Weber and F.Vögtle, Top.Curr.Chem. 1 (1981) 98.
- [II-45] H.Davy, Philos.Trans.Roy.Soc.(London) 30 (1811) 101.
- [II-46] H.Bengen, Angew.Chem. 63 (1951) 207.
- [II-47] W.Schlenk ,jr., Angew.Chem. 62 (1950) 299.
- [II-48] F.Wöhler, Liebigs Ann.Chem. 69 (1849) 297.
- [II-49] A.P.Dianin, J.Russ.Phys.Chem.Soc. 46 (1914) 1310.
- [II-50] E.Weber, „Inclusion compounds“ aus Encyclopedia of chemical technology, Fourth Edition, Vol. 14 (Wiley and Sons, 1995).
- [II-51] E.Weber, GIT Fachz. Lab. 7 (1992).
- [II-52] P.Korkas, Terpen-analoge Clathratwirte mit chiroselektiver Erkennungseigenschaft (Dissertation Bonn, 1996).
- [II-53] G.Kaupp, U.Pogodda, K.Bartsch and J.Schmeyers, Schlußbericht BMFT-Projekt 01VQ9027 (1990-1993).
- [II-54] M.Czugler, J.J.Stezowski and E.Weber, J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1983) 154.
- [II-55] E.Weber, Topics in Current Chemistry 140 (1987) 3.
- [II-56] F.Toda and K.Agai, Tetrahedron Lett. (1968) 3695.
- [II-57] E.Weber, A.Wierig and K.Skobridis, J.prakt.Chem. 338 (1996) 553.
- [II-58] D.Meinhold, Neue atropomere Bisfluorenole mit Clathrateigenschaften (Diplomarbeit Freiberg, 1995).
- [II-59] S.Nitsche, Kristallgitter-Wirte mit exoorientierten Hydroxygruppen als supramolekulare Porenbildner (Diplomarbeit Freiberg, 1996).
- [II-60] D.Meinhold, W.Seichter, K.Köhnke, J.Seidel and E.Weber, Adv.Materials. 9(12) (1997) 958-961.
- [II-61] P.P.Korkas, E.Weber, M.Czugler and G.Naray-Szabo, J.Chem.Soc.,Chem. Commun. (1995) 2229-2330.
- [II-62] Th.Müller, J.Hulliger, W.Seichter, E.Weber, M.Wübbenhorst, Chemistry-A European Journal,

- [II-63] N.Sardone and M.Schröpfer, unveröffentlicht.
- [II-64] M.R.Caira, L.Nassimbeni, N.Winder, E.Weber and A.Wierig, *Supramol. Chemistry* 4 (1994) 135.
- [II-65] E.Weber, K.Skobridis, A.Wierig, S.Stathi, L.Nassimbeni and M.L.Niven, *Angew. Chemie* 105 (1993) 606.
- [II-66] B.Ibragimov, K.Bejetov, K.Makhkamov and E.Weber, *J.Chem.Soc.,Perkin.Trans. 2*, (1997) 1349.
- [II-67] D.Meinhold, persönliche Mitteilung.
- [II-68] J.Seidel, *Thermochimica Acta* 271 (1996) 141.
- [II-69] J.Seidel, Poster Sensorsymposium Dresden 1995.
- [II-70] K.Buhlmann, J. Reinbold and K.Camman, persönliche Mitteilung.
- [II-71] L.Nassimbeni in „Comprehensiv Supramolecular Chemistry“ Vol. 6: Solid State, Crystall Engineering, Vol. 6, 826.
- [II-72] S.A.Bourne, L.R.Nassimbeni, K.Skobridis and E.Weber, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm* (1991) 282.
- [II-73] L.J.Barbour, M.R.Caira, L.R.Nassimbeni, A.Wierig and E.Weber, *Supramolecular Chemistry* 5 153.
- [II-74] S.A.Bourne, L.R.Nassimbeni and F.Toda, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.2* (1991) 1335.
- [II-75] M.R.Caira, L.R.Nassimbeni, W.Schubert and F.Toda, *Thermochim.Acta.* 206 265.
- [II-76] M.R.Caira, L.Nassimbeni, A.Coetzee, E.Weber and A.Wierig, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 281 ff.
- [II-77] D.R.Bond, L.Johnson and L.R.Nassimbeni F.Toda, *J.of solid state chemistry* 92 (1991) 68.
- [II-78] D.R.Bond, M.R.Caira, G.A.Harvey and L.R.Nassimbeni, *Acta Cryst. B* 46 (1990) 771.
- [II-79] V.Sommer, P.Tobias and D.Kohl, *Sensors and Actuators B* 12 (1993) 147.
- [II-80] E.Makovos, F.Montague and et.al., *Sensors and Actuators B* 12 (1992) 91.
- [II-81] G.Urban et.al, *Sensors and Actuators A* 21-23 (1990) 650.
- [II-82] Xie, Bin, Daniellson, Bengt and Petronella et.al, *Sensors and Actuators* 6 (1992) 127.
- [II-83] B.Daniellson, K.Mosbach, F.Winquist and J.Lundström, *Sensors and Actuators* 13 (1988) 139.
- [II-84] J.Seidel, persönliche Mitteilung
- [II-85] eigene Messungen

- [III-1] E.Weber, *Angew. Chem.* 98(8) (1986) 719.

- [III-2] J.Lerchner, J.Seidel, G.Wolf and E.Weber, *Sensors and Actuators B* 32 (1996) 71.
- [III-3] A.W. van Heerwarden and P.M.Sarro, *Sensors and Actuators* 10 (1986) 321.
- [III-4] E.Margas, V.Torra and W.Zielenkiewicz, *Thermochimica Acta* 215 (1993) 15.
- [III-5] Peter Hauptmann, *Sensoren - Prinzipien und Anwendungen* (Carl Hanser Verlag München, 1991).
- [III-6] F.Rittig, *Thermogravimetrische Untersuchungen von heterogenen Wirt-Gast- Reaktionen* (Diplomarbeit, Freiberg, 1996).
- [IV-1] R.Zhou, A.Hierlemann, U.Weimar and W.Göpel, unveröffentlichte Mitteilung (1991).
- [IV-2] K.D.Schierbaum, A.Gerlach, M.Haug and W.Göpel, *Sensors and Actuators A* 31 (1992) 130.
- [IV-3] A.Hierlemann, *Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen* (Dissertation Tübingen, 1996).
- [IV-4] J.Lerchner, M.Schröpfer, D.Caspary, J.Seidel and G.Wolf, *Proc. 3. Sensor-symposium, Dresden 1997*.
- [IV-5] J.Lerchner and G.Wolf, *Abschlußbericht "Thermochemischer Sensor für die Detektion organischer Dämpfe" AZ 06031, Deutsche Bundesstiftung Umwelt* (1998).
- [IV-6] E.Weber, A.Wierig and K.Skobridis, *J. prakt. Chem.* 338 (1996) 553.
- [IV-7] D.Meinhold, *Neue atropomere Bisfluorenole mit Clathrateigenschaften* (Diplomarbeit Freiberg, 1995).
- [IV-8] S.Nitsche, *Kristallgitter-Wirte mit exoorientierten Hydroxygruppen als supramolekulare Porenbildner* (Diplomarbeit Freiberg, 1996).
- [IV-9] P.Korkas, *Terpen-analoge Clathratwirte mit chiroselektiver Erkennungseigenschaft* (Dissertation Bonn, 1996).
- [IV-10] Th.Müller, persönliche Mitteilung.
- [IV-11] K.Buhlmann, J.Reinbold, C.Camman, A.Wierig, E.Weber and K.Skobridis, *Fres. Z. Anal. Chemie*.
- [IV-12] J.Seidel, *Poster Sensorsymposium Dresden 1995*.
- [IV-13] J.Seidel,, persönliche Mitteilung.
- [IV-14] L.Barbour, M.R.Caira and L.Nassimbeni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 2 (1993) 2300.
- [IV-15] A.Coetzee, L.R.Nassimbeni and K.Achleitner, *Thermochimica Acta* 298 (1997) 81.
- [IV-16] J.Lerchner, J.Seidel, G.Wolf and E.Weber, *Sensors and Actuators B* 32 (1996) 71.
- [IV-17] A.Ehlen, C.Wimmer, E.Weber and J.Bargon, *Angew. Chemie* 105(1) (1993) 116.

- [IV-18] J.Reinbold, K.Buhlmann, K.Camman, C.Wimmer, A.Wierig, E.Weber, A.Ehlen and J.Bargon, DFG-Abscglußkolloquium "Sensortechnik", PTB Braunschweig (1994).
- [IV-19] A.Ehlen, Die Quarzmikrowaage als Meßinstrument zur Bestimmung stöchiometrischer Clathrateinschlüsse und ihre Verwendung als mikrogravimetrischer Sensor zur selektiven Detektion von Lösungsmitteldämpfen (Dissertation Bonn, 1993).
- [IV-20] K.Buhlmann, J.Reinbold, K.Camman, A.A.Shul`ga, C.Sundermeier, M.Knoll, A.Wierig and E.Weber, Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 158.
- [IV-21] K.Buhlmann, Untersuchung von organischen Clathratbildnern hinsichtlich ihrer Eignung als chemisch sensitive Schichten für Lösungsmitteldämpfe (Diplomarbeit Münster 1993, April, 1993).
- [IV-22] Autorenkollektiv, Lehrwerk Chemie, Vol. LB 4, Chemische Thermodynamik (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973).
- [IV-23] D.P.Timofei, Adsorptionskinetik (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967).
- [IV-24] A.Estrada, Entwicklung eines frequenzselektiven Verfahrens zur on-line Analyse periodischer Signale in einem kalorimetrischen Sensor (Diplomarbeit 1997, Freiberg).
- [IV-25] K.D.Schierbaum, unveröffentlichte Mitteilung
- [IV-26] A.Hierlemann, K.Bodenhöfer, M.Fluck, V.Schurig and W.Göpel, Anal.Chim.Acta 346 (1997) 327.
- [IV-27] H.Graebner, J.C.van Miltenburg, L.I. van Stenseel, persönliche Mitteilung
- [IV-28] J.Frommer, Angew.Chem. 104 (1992) 1325.
- [IV-29] G.Kaupp, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 242 (1994) 153.
- [IV-30] G.Kaupp, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 211 (1992) 1.
- [IV-31] G.Kaupp D.Matthies, Mol.Cryst.Liq.Cryst.Inc.Nonlin.Opt. 161 (1988) 119.
- [IV-32] G.Kaupp, J.Schmeyers, M.Haak and A.Herrmann, Labo-Trend (1995) 57.
- [IV-33] G.Kaupp and J.Schmeyers, Angew.Chemie 105(11) (1993) 1656.
- [IV-34] G.Kaupp, Chemie unserer Zeit 31(3) (1997) 129.
- [IV-35] G.Kaupp, U.Pogada and J.Scheyers, Chem.Ber. 127 (1994) 2249.

6.2. Abbildungsverzeichnis

Abb.2-1: <i>Prinzipieller Aufbau eines chemischen Sensors.....</i>	<i>4</i>
Abb.2-2: <i>Prinzipieller Aufbau eines thermochemischen Sensors</i>	<i>8</i>
Abb.2-3: <i>Wärmeleistungssignale in chemischen Sensoren mit Wärmeleistungstransducern bei sprunghafter Konzentrationsänderung (a) mit kontinuierlicher (b) und diskontinuierlicher (c) Prozeßführung.....</i>	<i>11</i>
Abb.2-4: <i>Signalwandlungsstufen in einem thermochemischen Sensor mit.....</i>	<i>121</i>
Abb.2-5: <i>Grenztypen von Durchflußkalorimetern.....</i>	<i>13</i>
Abb.2-6: <i>Klassifizierung der Einschlußverbindungen nach Art der Wirt-Gast- Wechselwirkungen.....</i>	<i>21</i>
Abb.2-7: <i>Klassifizierung der Einschlußverbindungen nach topologischen Kriterien.....</i>	<i>22</i>
Abb.2- 8: <i>Konzept des Koordinatoclathrateinschlusses: Sterische und koordinative Wirt/Gast- Wechselwirkungen.....</i>	<i>23</i>
Abb.2-9: <i>Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastmolekülen in einem Clathratgitter.....</i>	<i>24</i>
Abb.2-10: <i>Konzept der „wheel-and-axle“ Clathratbildner.....</i>	<i>24</i>
Abb.2-11: <i>Strukturformeln der untersuchten Wirtverbindungen.....</i>	<i>26</i>
Abb.2-12: <i>Molekulare Struktur des Clathrates 1-Aceton ^[II-63]</i>	<i>28</i>
Abb.2-13: <i>Molekulare Strukturr des Clathrates 2-Aceton.....</i>	<i>29</i>
Abb.2-14: <i>Molekulare Struktur des Clathrates 3-Ethanol ^[II-34, II-59]</i>	<i>30</i>

Abb.2-15: <i>Molekulare Struktur des Clathrates Wirt 6-Butanon</i> ^[II-62]	30
Abb.2-16: <i>Isotherme DSC-TG Messung (DSC 111, Seteram, Frankreich) des Einschlusses von Aceton in Wirt 2 aus gesättigter Gasphase bei 23°C</i>	31
Abb.2-17: <i>Mögliche Mechanismen der Bildung und Zersetzung von Clathraten</i> ^[II-10]	33
Abb.2-18: <i>Röntgenpulverdiffraktogramme von Acetonclathraten des Wirtes 1</i> ^[II-85]	35
Abb.3-1: <i>Aufbau des Sensormeßplatzes</i>	38
Abb.3-2: <i>Aufbau des Siliziumchips mit integrierten Thermosäulen</i>	39
Abb.3-3: <i>Skizze der Steuer- und Meßgeräte für den Meßplatz thermochemischer Sensor</i>	43
Abb.3-4: <i>Nulleffekte beim Umschalten von Luftpuls auf Luftpuls in beiden Perioden, $n_{\text{Akku}} = 50$, Rezeptoren Ethylzellulose und Polyetherurethan (Polymere)</i>	44
Abb.3-5: <i>Nulleffekte beim Umschalten von Luftpuls auf Luftpuls in beiden Perioden, $n_{\text{Akku}} = 25$, Rezeptoren Wirt 1 und Wirt 2 (Clathratbildner)</i>	44
Abb.3-6: <i>Konzentrationsimpuls und Sensorsignal bei Exposition einer Rezeptorschicht des Wirtes 1 mit Acetondampf einer Konzentration von 1300 ppm, $n_{\text{akku}} = 25$</i>	44
Abb.3-7: <i>Aufbau der gravimetrischen Apparatur</i>	47
Abb.4-1: <i>Sensorsignale für eine Beschichtung aus Ethylzellulose und dem Analyten Ethanol, $c = 1300$ ppm, $n_{\text{akku}} = 50$</i>	50
Abb. 4-2a: <i>Wärmeleistungssignale für die Schicht DMPS ($m = 150$ µg) und Ethanol Dampf ($c = 625$ ppm) für $n_{\text{akku}} = 1$ und $n_{\text{akku}} = 100$</i>	52
Abb.4-2b:	

<i>Signal-Rausch-Verhältnis SNR in Abhängigkeit von der Akkumulationsrate n_{akku}.....</i>	<i>52</i>
Abb.4-3: <i>Abhängigkeit der Sensorsignale von der Analytkonzentration: Schicht: EZ, Analyt: Toluol, $n_{\text{akku}} = 50$.....</i>	<i>53</i>
Abb.4-4: <i>Empfindlichkeitsunterschiede ausgewählter Analyten und Polymere.....</i>	<i>54</i>
Abb.4-5: <i>Röntgenpulverdiffraktogramme von Wirt 3-Ethanol.....</i>	<i>57</i>
Abb.4-6: <i>Röntgenpulverdiffraktogramme von Wirt 3-Chloroform.....</i>	<i>57</i>
Abb.4-7: <i>Kristalle des Acetonclathrates Wirt 1, Vergrößerung 1:200.....</i>	<i>58</i>
Abb.4-8: <i>Kristalle des Acetonclathrates Wirt 1, Vergrößerung 1:200</i>	<i>58</i>
Abb.4-9: <i>Kristalle Wirt 1 nach der thermischen Zersetzung des Acetonclathrates, Vergrößerung 1: 200.....</i>	<i>58</i>
Abb.4-10: <i>Kristalle Wirt 2 nach der thermischen Zersetzung des Acetonclathrates, Vergrößerung 1:200.....</i>	<i>58</i>
Abb.4-11: <i>Stark schematisierte Darstellung der Kristallmorphologie einer Rezeptorschicht aus Clathratbildnern.....</i>	<i>59</i>
Abb.4-12: <i>Sensorsignale beim Überströmen von Acetondampf unterschiedlicher Konzentration über eine Rezeptorschicht des Wirtes 2.....</i>	<i>61</i>
Abb.4-13: <i>Abhängigkeit der Signalparameter Fläche und Höhe von der Analytkonzentration Wirt 1 und Acetondampf.....</i>	<i>62</i>
Abb.4-14: <i>Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Analytkonzentration für Wirt 6 und Acetondampf.....</i>	<i>63</i>
Abb.4-15: <i>Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Analytkonzentration für Wirt 1 und Cyclohexanondampf.....</i>	<i>63</i>
Abb.4-16a:	

<i>Sorptionswärmen in Abhängigkeit von der Rezeptormasse Wirt 2 und Aceton für $c_1=1300\text{ppm}$.....</i>	65
Abb.4-16b: <i>Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Rezeptormasse Wirt 1 und Aceton für $c_1=1300\text{ppm}$.....</i>	65
Abb.4-17a: <i>Sorptionswärmen in Abhängigkeit von der Rezeptormasse Wirt 2 und Aceton für $c_1=1300\text{ppm}$.....</i>	65
Abb.4-17b: <i>Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Rezeptormasse Wirt 2 und Aceton für $c_1=1300\text{ppm}$</i>	65
Abb.4-18: <i>Empfindlichkeiten der untersuchten Wirte gegenüber ausgewählten Analyten. Die Länge der Strahlen ist proportional dem Betrag der Empfindlichkeit der Sorptionswärme.....</i>	66
Abb.4-19a: <i>Empfindlichkeiten für Wirt 4 und ausgewählte Analyten.....</i>	69
Abb.4-19b: <i>Zeitkonstanten für Wirt 4 und ausgewählte Analyten.....</i>	69
Abb.4-20a: <i>Vergleich der Empfindlichkeiten der Sorptionswärme aller untersuchten Wirte gegenüber einem Analyten (Aceton) bei vergleichbaren Rezeptormassen.....</i>	70
Abb.4-20b: <i>Vergleich der Zeitkonstanten der Sorption aller untersuchten Wirte gegenüber einem Analyten (Aceton) gleicher Konzentration bei vergleichbaren Rezeptormassen.....</i>	70
Abb.4-21a: <i>Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption ausgewählter Analyten-Wirt 2.....</i>	71
Abb.4-21b: <i>Einschlußstöchiometrien von auskristallisierten Clathraten des Wirtes 2^[IV-7]</i>	71
Abb.4-22a: <i>Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption) ausgewählter Analyten-Wirt 5.....</i>	71
Abb.4-22b: <i>Einschlußstöchiometrien von auskristallisierten Clathraten des Wirtes 5^[IV-9]</i>	71
Abb.4-23a:	

Empfindlichkeiten (Wärme – Sorption) ausgewählter Analyten an Wirt 4..... 72

Abb.4-23b:

*Einschlußstöchiometrien von auskristallisierten Clathraten^[IV-8] und
in gesättigter Gasphase hergestellten Clathraten des Wirtes 4^[IV-13]..... 72*

Abb.4-24a:

Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption) ausgewählter Analyten-Wirt 1..... 73

Abb.4-24b:

*Molare Einschlußenthalpien für den Einschluß ausgewählter
Analyten aus gesättigter Gasphase an Wirt 1^[IV-12]..... 73*

Abb.4-25b:

*Molare Einschlußenthalpien für den Einschluß ausgewählter
Analyten aus gesättigter Gasphase an Wirt 2^[IV-12]..... 73*

Abb.4-25a:

Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption) ausgewählter Analyten-Wirt 2..... 73

Abb.4-26a:

*Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption) für unterschiedlich
präparierte Rezeptorschichten des Wirtes 2 75*

Abb.4-27a:

*Empfindlichkeiten (Wärme-Sorption) für unterschiedlich
präparierte Rezeptorschichten des Wirtes 1..... 75*

Abb.4-28:

*Massezunahme in Abhängigkeit von der Konzentration Wirt 1,
Analyt Methanol..... 77*

Abb.4-29:

*Massezunahme in Abhängigkeit von der Konzentration Wirt 2,
Analyt Methanol..... 77*

Abb.4-30:

*Massezunahme in Abhängigkeit von der Konzentration Wirt 3,
Analyt Methanol..... 77*

Abb.4-31:

*Beladungsmessungen Wirt 1 und Methanoldampf ;
Partialdruck- und Massezunahme in Abhängigkeit von der Zeit..... 79*

Abb.4-32:

*Beladungsmessungen Wirt 3 und Methanoldampf;
Partialdruck- und Massezunahme in Abhängigkeit von der Zeit..... 80*

Abb.4-33:

*Beladungsmessungen Wirt 3 und Ethanoldampf;
Partialdruck- und Massezunahme in Abhängigkeit von der Zeit..... 80*

Abb.4-34:

*Wärmeleistungskurve für eine Reaktion von Wirt 3 und
gesättigtem Methanoldampf..... 82*

Abb.4-35:

*AFM-Aufnahme einer aus Chloroformlösung
aufgetragen Schicht des Wirtes 1 ^[IV-27] 84*

Abb.4-36:

*AFM-Aufnahme einer aus Chloroformlösung aufgetragen Schicht
des Wirtes 1 nach 1h unter gesättigter Acetondampfatosphäre ^[IV-27] 84*

Abb.4-37:

*AFM-Aufnahme einer aus Chloroformlösung aufgetragen Schicht
des Wirtes 1 nach 1h unter Acetondampfatosphäre einer
Konzentration von ca. 1000 ppm ^[IV-27] 84*

Abb.4-38:

*Fit einer Abklingkurve der Sorption nach Wahl unterschiedlicher
Werte für N und M..... 89*